UEBER

SECUNDÄRE UND TERTIÄRE

AROMATISCHE AMINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

AN DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

EINGEREICHT VON

HEINRICH REINHARDT

AUS

DARMSTADT (HESSEN).

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1884.

Seinen theuren Verwandten

Fritz und **Anna Schmitt,**

Philipp und **Elise Gelfius**

und Frau

Margarethe Reinhardt,

den uneigennützigen Förderern seiner Studien,

aus Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Grossherzogl. technischen Hochschule zu Darmstadt auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. *W. Städel* ausgeführt und war bereits im Frühjahre 1882 der Hauptsache nach vollendet.

Es gereicht mir zur grossen Freude, meinem lieben Lehrer, Herrn Professor Dr. *W. Städel* an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für Seine freundliche und hülfreiche Unterstützung bei meinen Arbeiten auszusprechen.

Nicht minder ist es mir ein Bedürfniss, an dieser Stelle des freundlichen Wohlwollens und der vielseitigen Belehrung, welche mir während meiner Studien an der Kgl. Julius-Maximilians-Universität Würzburg von Seiten des Herrn Professors Dr. *J. Wislicenus* und des I. Assistenten Herrn Dr. *C. Bischoff* zu Theil geworden ist, in aufrichtigster Dankbarkeit zu gedenken.

I.

Allgemeine und theoretische Betrachtungen.

Die Hofmann'sche Reaction und ihre Modificationen.

Im Jahre 1849 entdeckte *A. W. Hofmann*[1]) gelegentlich seiner classischen Untersuchungen über organische Basen die alkylsubstituirten Aniline. Er fand, dass sich durch die Einwirkung der Bromide und Jodide der Alkoholradikale die Amidwasserstoffe der primären Base mit Leichtigkeit durch Alkoholradikale ersetzen lassen unter gleichzeitiger Bildung des Bromhydrats oder Jodhydrats der neuen secundären resp. tertiären Basen, gemäss der einfachen Gleichung:

z. B. $C_6H_5NH_2 + CH_3J = C_6H_5NHCH_3.HJ = C_6H_5-N\overset{H}{\underset{H\,J}{<}}CH_3$

In derselben Weise erfolgt durch abermalige Einwirkung der Haloidäther auf die secundäre Basis die Substitution des 2. Amidwasserstoffs durch Alkoholradikale. Später zeigte *Hofmann*[2]), dass die Einwirkung der Alkylhalogenide indessen nicht bei der Bildung der tertiären Base stehen bleibt, sondern dass sich, namentlich mit Hilfe der Jodide,

[1]) Ann. Ch. **73**, 91. **74**, 117.

[2]) Ann. Ch. **78**, 253. **79**, 11.

noch eine weitere Kohlenwasserstoffgruppe in das Molekül der tertiären Base einführen lässt. Unter direkter Vereinigung gleicher Moleküle der tertiären Base und des Jodids erfolgt die Bildung des Jodsalzes einer quartären Base, einer sogenannten Ammoniumbase. — Indessen verläuft die ganze Reaktion nicht so glatt, dass sich nur gerade das eine gewünschte Substitutionsprodukt bildet, gewöhnlich erhält man alle 3 Klassen von Basen neben einander. Aus *Hofmann's* Untersuchungen geht zugleich hervor, dass die Reaktion zwischen primären Aminen und den Alkoholhalogeniden eine typische ist, d. h. nicht nur für aromatische Amine, sondern auch für die Amine der Fettreihe und das Ammoniak selbst gültig ist.

Im Anschluss hieran haben *Stas*[1]) und *Groves*[2]) gezeigt, dass sich ebensowohl die Alkylchloride anwenden lassen, allein der Umstand, dass dieselben (wenigstens die niederen Homologen) sehr flüchtig und demgemäss sehr schwierig zu handhaben sind, sowie dass sie weit weniger energisch reagiren, da in ihnen Haloid und Alkoholradikal viel fester gebunden sind als in den Bromiden und Jodiden, setzt ihrer Anwendung Hindernisse entgegen. Es lag nun der Gedanke nahe, anstatt bereits fertig gebildete Haloidäther anzuwenden, diese erst bei der Reaktion selbst unter passenden Umständen sich bilden zu lassen, und die Möglichkeit einer solchen Reaktion war in der bekannten Eigenschaft der Ammoniaksalze gegeben, bei höherer Temperatur in freies Ammoniak und freie Säure zu zerfallen. zu disociiren. In der That hat *Berthelot*[3]) hierüber Versuche angestellt und durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Salmiak Aethylaminchlorhydrat, allerdings nur in kleinen Mengen, erhalten. Die Reaktion vollzog sich indessen erst

[1]) *Kekule's* Lehrb. **1**, 455.

[2]) Ch. Soc. J. **13**, 341; vergl. auch Berl. Ber. III, 109.

[3]) Ann. Chim. Phys. [3] **38**, 63.

bei ziemlich hoher Temperatur und nur sehr unvollständig, sodass diese Reaktion zur Darstellung substituirter Amine im Grossen gar nicht geeignet zu sein schien. Sie besass zunächst nur theoretisches Interesse und gerieth bald so ziemlich in Vergessenheit. Als aber der rasche Aufschwung der Theerfarbenindustrie, besonders in den 60er Jahren, den Mangel einer einfacheren und billigeren Methode als die *Hofmann*'sche zur Darstellung methylirter und äthylirter aromatischer Amine (namentlich der methylirten und äthylirten Aniline) immer fühlbarer machte, griff man bald wieder zur *Berthelot*'schen Reaktion zurück. Ein französischer Chemiker *Bardy*[1]) beschäftigte sich mit der praktischen Lösung dieser Aufgabe, und er zeigte bald, dass die angegebene Reaktion mit Leichtigkeit stattfindet und durchaus befriedigende Resultate gibt, wenn man an Stelle des Salmiaks Anilinchlorhydrat mit Alkohol erhitzt. Dieses modificirte Verfahren ändert im Prinzipe nichts an dem Hofmann'schen; es ist ebenso wie dieses für alle, insbesondere aber für die aromatischen Amine anwendbar. Ein grosser Vortheil liegt indessen darin, dass sich das Alkylchlorid erst bei der Reaktion selbst im geschlossenen Raume und in Gegenwart der Base bildet, womit die durch die grosse Flüchtigkeit dieser Körper verursachten Schwierigkeiten überwunden sind. *A. W. Hofmann* und *C. A. Martius*[2]) haben später die Versuche *Bardy's* wiederholt und konnten sie in vollem Umfange bestätigen. Seit der Zeit ist die Methode *Bardy's* in der Praxis allgemein gebräuchlich, und zwar lässt man entweder krystallisirtes Anilinchlorhydrat oder ein Gemisch aus Salzsäure und Anilin und Alkohol in geschlossenen Gefässen (Autoklaven) bei 180—200° auf einander einwirken. Ersteres Verfahren ist nach *Häus-*

---

[1]) Vergl. *Ch. Lauth*, Bull. soc. chim [2] **6** 502.

[2]) Berl. Ber. **4**, 742.

sermann[1]) mehr in den deutschen Fabriken, letzteres mehr in den französischen gebräuchlich. Nach ganz demselben Verfahren werden auch die übrigen methylirten und äthylirten aromatischen Amine dargestellt.

So einfach nun auch dieser Prozess auf den ersten Blick erscheint, und so einfach auch in der That seine Ausführung selbst in grossem Masstabe ist, so sind doch einige Uebelstände vorhanden, welche man seither noch nicht überwinden konnte. Zunächst ist hervorzuheben, dass die durch Einwirkung der Alkohole auf die Chlorhydrate erhaltenen tertiären Basen niemals frei von secundären und selbst primären Aminen sind. Bezüglich dieses Punktes war man früher seltsamer Weise grade der entgegengesetzten Meinung wie heute. Man glaubte nämlich, die secundäre Basis sei Hauptprodukt der Reaktion und nahm an, dass (z. B. bei der Fabrikation des Methylvioletts) der Farbstoff durch Oxydation eben aus dem Monomethylanilin (man nannte das ganze Basengemenge kurzweg „Methylanilin“) entstehe. *Ch. Lauth*[2]) wies zuerst nach, dass im Gegentheil bei der Methylirung des Anilins Dimethylanilin als Hauptprodukt entstehe, und es ist jetzt allgemein bekannt, dass es nöthig ist, die Methylirung so zu leiten, dass so wenig als möglich secundäre und möglichst viel tertiäre Base entstehe; denn grade dieser letztere Körper liefert bei der Oxydation den violetten Farbstoff (Methylviolett) und zwar denselben mit um so feurigerer Nuance und mit um so besseren Ausbeuten, je reiner das angewandte Dimethylanilin ist. Dies war zwar den Praktikern schon lange bekannt, wurde aber erst vor einigen Jahren von *Monnet*, *Reverdin* und *Nölting*[3]) wissenschaftlich untersucht. Sie studirten den Einfluss, welchen die dem Handels-

[1]) Dingl. pol. J. **231**, 469.

[2]) Bull. soc. chim. [2] **7**, 448; Jahresber. f. Ch. 1867, 502.

[3]) Berl. Ber. **11**, 2278; Monit. scient. [3] **9**, 294.

produkte gewöhnlich beigemengten fremden Basen (Monomethylanilin und die 3 isomeren methylirten Toluidine) auf die Schönheit des daraus erzeugten Farbstoffs ausüben, und sie kommen zu dem Schluss, dass nur das reine Dimethylanilin eine gute Ausbeute an schönem Farbstoff liefere, dass also die Bildung des Monomethylanilins, welches die Ausbeute verringert, und namentlich aber der methylirten Toluidine, welche die Nuance der Farbe verderben, bei der Darstellung des Dimethylanilins sorgfälfig vermieden werden müsse. — Wenn nun *A. W. Hofmann* [1]) trotzdem in allen Dimethylanilinen des Handels, selbst denjenigen aus neuerer Zeit, bestimmbare Mengen von Monomethylanilin (1 — 2% in neueren und bis 5% in älteren Fabrikaten) nachweisen konnte, so ist doch daraus ersichtlich, dass die Methode die Darstellung eines reinen Produktes nicht gestattet. — Vor einigen Jahren glaubte *Kern* [2]) die Thatsache, dass die auf gewöhnliche Weise fabricirten Dimethylaniline des Handels alle Monomethylanilin enthalten, bestreiten zu müssen, indessen ist sie durch ältere und neuere Untersuchungen *A. W. Hofmann's* [3]) zweifellos bewiesen.

Weit mehr noch, als bei der Methylirung, macht sich die Unvollkommenheit der *Bardy*'schen Methode in dieser Beziehung bei der Aethylirung geltend. Es gelingt gar nicht, auf diese Weise z. B. ein für die Darstellung von Farbstoffen nur einigermassen direkt brauchbares Diäthylanilin zu erhalten; es ist namentlich anilin- und monoäthylanilinhaltig und man ist meist genöthigt, das gewonnene Rohprodukt durch Behandlung mit Bromäthyl weiter zu bearbeiten, um ein von secundärer Basis freies Diäthylanilin zu erhalten.

---

[1]) Berl. Ber. **10**, 597.

[2]) Berl. Ber. **8**, 771; **10**, 591.

[3]) Berl. Ber. **7**, 523; **10**, 591.

Ferner bedingt die hohe Temperatur, bei welcher die Methylirung und Aethylirung vor sich geht, die Bildung einer ganzen Reihe von basischen Nebenprodukten, die einerseits die Reingewinnung der tertiären Basen erschweren, andrerseits häufig durch ihr Auftreten die Schönheit der aus der tertiären Base gewonnenen Farbstoffe beeinträchtigen, wie bereits oben erwähnt wurde. Auf diese Nebenprodukte war bereits *Bardy* aufmerksam geworden, allein er begnügte sich mit der Annahme, dass bei dem Methylirungsprozesse hochsiedende, polymere Verbindungen entständen. *A. W. Hofmann* und *C. A. Martius*[1]) wiesen dagegen nach, dass nicht polymere Verbindungen, sondern die methylirten, höheren Homologene des Anilins entstehen. So fanden sie in einem aus Anilinchlorhydrat und Methylalkohol bei 300° erzeugtem Produkt neben Dimethylanilin noch 4 mit Wasserdämpfen flüchtige dimethylirte Monoamine: Dimethyl-p-Toluidin, je ein Dimethyl-Xylidin, -Cumidin und -Cymidin[2]). Ihre Bildung lässt sich leicht erklären. Nach *A. W. Hofmann's*[3]) Ansicht erfolgt zunächst Methylirung im Ammoniakrest, indem sich zuerst die mit der Basis verbundene Salzsäure ätherificirt:

$$C_6H_5NH_2 \overset{|}{\underset{||}{+}} HCl + CH_3OH = C_6H_5\underset{\sim}{NH_2}| + CH_3Cl + H_2O.^4)$$

Der entstandene Haloidäther wirkt dann auf die Amidwasserstoffe des Anilins ein unter Bildung des Chlorhydrates des secundären Methylanilins:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3Cl + H_2O = C_6H_5N\langle\overset{H}{CH_3}.HCl + H_2O.$$

---

[1]) Berl. Ber. **4**, 742.

[2]) Anm. *L. Seesemann* (Berl. Ber. **6**, 446) hat unter den Nebenprodukten der Methylanilinfabrikation ebenfalls ein Dimethyxylidin nachgewiesen.

[3]) Berl. Ber. **4**, 745; **5**, 704.

[4]) $\overset{||}{\underset{||}{}}$ soll den Zerfall des Salzes in der Wärme andeuten.

Indem sich dieser Vorgang wiederholt, wird auch der 2. Amidwasserstoff unter Bildung von Dimethylanilinchlorhydrat ersetzt:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\!\!\parallel\!\!HCl + CH_3OH = C_6H_5N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.HCl + H_2O.$$

Die Bildung der im Benzolkern substituirten Aniline ist nur die Folge einer secundären Reaktion, deren Resultate sich durch die Gleichungen:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!\parallel\!\!HCl + CH_3OH =$$
$$= C_6H_4(CH_3)N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.HCl + H_2O$$

und

$$C_6H_4(CH_3)N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!\parallel\!\!HCl + CH_3OH =$$
$$= C_6H_3(CH_3)_2N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.HCl + H_2O \text{ etc.}$$

veranschaulichen lassen. Schliesslich werden bei genügender Dauer der Erhitzung und wenn ausreichend Methylalkohol vorhanden ist, sämmtliche Wasserstoffe des Anilins durch Methyl ersetzt. — Man sollte bei diesem Prozesse zunächst die Bildung des Trimethylphenyliumchlorids erwarten:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!\parallel\!\!HCl + CH_3OH =$$
$$= C_6H_5N<\begin{matrix}(CH_3)_3\\Cl\end{matrix} + H_2O$$

Allein dieses Salz vermag bei der hohen Temperatur nicht zu existiren; es zerfällt in CH_3Cl und $C_6H_5N(CH_3)_2$, und indem nun das Alkylhaloid mit einem der unter diesen Umständen reaktionsfähigen Wasserstoffatome des Benzolkerns in Wechselwirkung tritt, entsteht das Chlorhydrat des Dimethyltoluidins. Es hat also ganz den Anschein, als hätten die eine (CH_3)-Gruppe des Ammoniumsalzes und ein H-Atom des Benzolkerns ihre Plätze vertauscht. Dieser eigenthümliche Vorgang ist von *A. W. Hofmann* als „Atomwanderung“ bezeichnet und von demselben genauer er-

forscht worden. *A. W. Hofmann*[1]) zeigte, dass sich bei Einwirkung hoher Temperaturen (ca. 300°; jedoch schon bei 220—230° beginnend) auf die Haloidsalze alkylirter aromatischer Amine das Alkoholradikal Schritt für Schritt aus dem Ammoniakrest in den Benzolkern überführen und dass sich auf diese Reaktion eine einfache Synthese der Homologene des Anilins gründen lässt.

Einen etwas anderen Verlauf nimmt die Atomwanderung, wenn man die Haloidsalze der alkylirten Basen für sich, also nicht bei Gegenwart freien Alkohols, überhitzt, z. B. Trimethylphenyliumjodid. Aus dieser Verbindung entsteht zunächst in bekannter Weise (s. pag. 13) Dimethyltoluidinjodhydrat, welches Salz bei der herrschenden hohen Temperatur natürlich dissociirt ist.

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\begin{matrix}|\\||\end{matrix}CH_3J = C_6H_4(CH_3)N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\begin{matrix}|\\||\end{matrix}HJ.$$

Die freie Haloidsäure entmethylirt nun theilweise[2]) die tertiäre Base und das entstandene Jodmethyl reagirt auf den Benzolkern unter Bildung von Monomethylxylidin-Jodwasserstoff.

$$C_6H_4(CH_3)N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + HJ = C_6H_4(CH_3)N<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix} + CH_3J$$

$$C_6H_4(CH_3)N<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix} + CH_3J = C_6H_3(CH_3)_2N<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\begin{matrix}\|\\\|\end{matrix}HJ.$$

In derselben Weise „wandert" auch das 2. Methyl in den Benzolkern, bis endlich mit der Bildung der primären Base, im speciellen Fall eines Cumidins, die Reaktion ein Ende erreicht. (Vergl. *A. Michael*[3]). — — Bemerkenswerth ist das verschiedene Verhalten der chlor- und jodwasserstoffsauren Salze. Während nämlich nach *A. W. Hofmann*[4])

---

[1]) Berl. Ber. **5**, 704 720; **6**, 526.

[2]) Vergl. unten pag. 20, *Lauth* und *de la Harpe*, loc. cit.

[3]) Berl. Ber. **14**, 2107; Anmerk.

[4]) Berl. Ber. **5**, 704.

Anilinchlorhydrat beim Ueberhitzen mit Methylalkohol als erstes Produkt der „Atomwanderung“ Dimethyl-p-Toluidin liefert (so pag. 12), entstehen aus Trimethylphenyliumjodid beim Erhitzen auf 220—230° zwei flüssige Dimethyltoluidine, von welchen das eine (die o-Verbindung) bei 186°, das andere (wahrscheinlich die m-Verbindung) bei 205° siedet[1]), Beim Erhitzen auf 335° liefert das Jodid Cumidinjodhydrat. Ebenso wird aus Monomethylanilinchlorhydrat[2]) bei 335° glatt das bei 45° schmelzende p-Toluidin erhalten, im Gegensatz zu Monomethylanilinjodhydrat, aus welchem sich unter diesen Umständen flüssiges Toluidin (o-Toluidin?) bildet. *A. Michael*[3]) glaubt, dass der verschiedene Verlauf des Prozesses dadurch bedingt werde, dass die Reaction bei Anwendung der Jodhydrate sich bei niederer Temperatur vollziehen könne[4]); den experimentellen Beweis für seine Ansicht hat *A. Michael* nicht erbracht.

Die Atomwanderung findet nur beim Erhitzen in geschlossenen Gefässen statt; beim Erhitzen in unbegrenztem Raume sublimiren die Salze entweder, oder sie erleiden Zersetzung. Aethylanilinbromhydrat z. B. geht beim Erhitzen in zugeschmolzenem Rohre in Amidoäthylbenzol-

---

[1]) Vergl. auch die Anm. *A. W. Hofmann's* zu *Thomsen's* Aufsatz (Berl. Ber. **10**, 1585). *Thomsen* fand den Sdp. des Dimethyl-o-Toluidins bei 183°; den Sdp. des Dimethyl-m-Toluidins gibt *Nölting* (Berl. Ber. **11**, 2279; Mon. scient. [3] **9**, 294) zu 206—208° an.

[2]) *A. W. Hofmann* Berl. Ber. **5**, 720.

[3]) Berl. Ber. **14**, 2107 Anm.

[4]) In der zweiten Abhandlung *A. W. Hofmann's* ist über eine Verschiedenheit der Reactionstemperatur in beiden Fällen nichts bestimmtes bemerkt. Aus dem Wortlaute des Anfsatzes scheint mir indessen mit Sicherheit hervorzugehen, dass Monomethylanilinchlorhydrat und Jodhydrat gleichhoch erhitzt werden müssen. Bei 220—230° konnte Verfasser keine Veränderung der Salze constatiren; eine solche trat erst bei 335° ein, während Trimethylphenyliumjodid allerdings bereits bei c. 230° die oben geschilderte Zersetzung erleidet.

bromhydrat[1]) über, dagegen zerfällt es beim raschen Erhitzen in offenen Gefässen in Anilin und Bromäthyl (*A. W. Hofmann*[2]). — Erwähnt sei noch an dieser Stelle, dass die Atomwanderung im Molekule nur bei aromatischen Aminen stattzufinden scheint, und auch bei diesen nur dann, wenn das den Amidwasserstoff substituirende Radikal der Methanreihe angehört. Aethyl- und Amylaniline zeigen ganz dasselbe Verhalten wie Methylaniline; dagegen kann chlorwasserstoffsaures Diphenylamin $\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$ NHCl tagelang auf 360° erhitzt werden, ohne dass eine Veränderung (Bildung von Xenylaminchlorhydrat: $C_6H_4.C_6H_4\left\{\begin{matrix}\\H_2\end{matrix}\right.$ N.HCl) eintritt. — Es hat dies seinen Grund darin, dass Diphenylamin durch Chlorwasserstoff nicht unter Bildung von Chlorbenzol entphenylirt wird, wie sich ja auch umgekehrt diese Base nicht durch einfaches Erhitzen von Anilin mit Chlorbenzol erzeugen lässt[3]). Ebensowenig wird bei Gegenwart

---

[1]) Berl. Ber. **7**, 526.

[2]) Ann. Ch. **74**, 132.

[3]) Anmerk. Die von *E. Friedländer* (Berl. B. **16**, 2087) beobachtete Bildung von Phenyl-β-Naphtylamin und ähnlichen Aminen beim Erhitzen von β-Naphtol mit Anilinchlorhydrat und dessen Homologen hängt mit der *Hofmann*'schen Reaktion nicht zusammen. In diesem Falle übernimmt eben der aus dem Anilinchlorhydrat sich abspaltende Chlorwasserstoff lediglich die Rolle eines wasserentziehenden Reagenzes wie sonst das Chlorzink oder Chlorcalcium bei dem von *Merz* und *Weith* (Berl. Ber. **12**, 1925; **13**, 1298; **14**, 2343) entdeckten und ausgearbeiteten Verfahren. Die Annahme der für die modificirte *Hofmann*'sche Reaktion charakteristischen intermediären Bildung eines Haloidäthers erscheint bei dem *Merz-Weith*'schen Prozesse unstatthaft; letzterer Vorgang ist vielmehr ein Analogon zur Bildung von Säureamiden aus Ammonsalzen. Durch Wasserzuführung vermittelst wässriger Salzsäure, wobei auf ca. 240° erhitzt werden muss, zerfallen die Amine mit 2 aromatischen Radikalen wieder in primäres Amin und Phenol, z. B. o- resp. p-Tolyl-β-Naphthylamin und Phenyl-β-Naphtyl-

von freiem Phenol eine Atomwanderung eintreten können, denn auch in diesem Falle findet eine Aetherifikation des Phenols nicht statt. Bereits die erste Bedingung zum Eintritt der Atomwanderung wird also nicht erfüllt, und überdies wäre bei dem grossen Unterschiede der Reaktionsfähigkeit der aromatischen Haloidverbindungen einerseits und der aliphatischen andrerseits wenigstens unter den obwaltenden Umständen eine analoge Einwirkung beider kaum wahrscheinlich.

Die Salze der Amine der Fettreihe bleiben ebenfalls unverändert; *Hofmann* [1]) erhitzte Tetramethylammoniumchlorid sehr lange auf 360°, konnte aber nicht die geringste Veränderung des Salzes constatiren. Zwar verhalten sich die alkylirten Amine der Methanreihe nach den Untersuchungen *A. W. Hofmann's* [2]) ganz ähnlich wie die Aniline; allein der Umstand, dass das gebildete Alkylhaloid auf die Wasserstoffe des Methanradikals überhaupt nicht einzuwirken vermag [3]), bedingt den negativen Erfolg des Versuchs.

---

amin, welche o- resp. p-Toluidin resp. Anilin und β-Naphtol liefern. Bei höheren Temperaturen als 240° wirkt die Salzsäure völlig zerstörend ein. Die Reaktion auf einer Zwischenstufe festzuhalten, ähnlich wie dies bei den alkylirten aromatischen Aminen durch Anwendung trocknen Chlorwasserstoffgases erzielt wird, gelingt nicht.

[1]) Berl. Ber. 7, 530.

[2]) Jahresbər. über d. Fortschr. d. Ch. 1860, 343.

[3]) Anmerkung. Dass die Wasserstoffatome des Benzolkerns der aromatischen Verbindungen unter gewissen Umständen und besonders gegenüber haloidhaltigen Körpern sehr leicht beweglich sind, während die Wasserstoffatome der Methanderivate unter denselben Bedingungen nicht in analoge Reaktionen zu treten vermögen, ist aus zahlreichen Beobachtungen bekannt. Ich erinnere hier nur an das Verhalten des Benzols selbst gegenüber Al_2Cl_6 und an die zahlreichen sich auf diese Thatsache gründenden Synthesen, ferner an das Verhalten des Dimethylanilins, welches mit ausnehmender Leichtigkeit Wasserstoff aus dem Kern abgibt und so zahlreiche interessante Reaktionen ermöglicht.

Die Ergebnisse dieser beiden Versuche *A. W. Hofmann's* dürften wohl die Ansicht, dass die sogenannte Atomwanderung nicht eine einfache Verschiebung innerhalb des Moleküls, sondern die Folge zweier nach einander verlaufenden Reaktionen sei, wesentlich unterstützen.

Aehnliche Fälle einer Atomwanderung hat man seit der interessanten Beobachtung *A. W. Hofmann's* häufiger constatirt. *Limpricht*[1]) fand z. B., dass äthylschwefelsaures Anilin $SO_2{<}^{OHNH_2C_6H_5}_{OC_2H_5}$ sich beim Erhitzen in Amidobenzolsulfonsäure (Sulfanilsäure) $C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_3H}$ umwandle. *A. Studer*[2]) erhielt Isobutylamidoisobutylbenzol durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat mit Isobutylalkohol auf ca. 230—250°. *A. W. Hofmann*[3]) liess auf Methylpiperidin $C_5H_{10}(CH_3)N$ (eine tertiäre Base), Jodmethyl einwirken und erhielt durch trockne Destillation des entstandenen Ammoniumjodids mit Aetznatron oder der freien Ammoniumbase für sich wiederum eine tertiäre Base, das Dimethylpiperidin $[C_5H_9(CH_3)]CH_3N$. Wahrscheinlich findet auch bei der von *C. Bischoff*[4]) beobachteten Reaktion zwischen Anilin und Halogenfettsäuren eine Atomwanderung statt; jedoch sind die Untersuchungen über die Constitution der entsprechenden Produkte noch nicht geschlossen.

Ausser den erwähnten tertiären Monoaminen (pag. 12) fanden *A. W. Hofmann* und *C. A. Martius*[5]) in dem untersuchten Produkte noch eine ganze Reihe von Basen, welche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig waren. Sie konnten indessen nur eine durch ihre Krystallisationsfähigkeit aus-

---

[1]) Ann. Chem. **177**, 80; Berl. Ber. **7**, 1349.

[2]) Berl. Ber. **14**, 1472.

[3]) Berl. Ber. **14**, 661; nach *A Michael* (Berl. Ber. **14**, 2107) ist die Annahme einer Atomwanderung in diesem Falle nicht nöthig.

[4]) Berl. Ber. **16**, 1040.

[5]) Berl. Ber. **6**, 345.

gezeichnete tertiäre Base isoliren. *O. Döbner*[1]) stellte dieselbe später synthetisch aus Aceton und Dimethylanilin durch Wasserentziehung dar, wonach die Basis als Tetramethyldiamido-ββ-diphenylpropan: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$ aufzufassen ist. Ein 2. tertiäres Diamin, dessen Bildung *C. A. Martius* beobachtet hatte, wurde ebenfalls von *O. Döbner* untersucht. Wie aus der Synthese desselben aus Methylenjodid und Dimethylanilin zu schliessen ist, besitzt dieses Diamin die Constitution: $CH_2<\!\!\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$ = Tetramethyldiamidodiphenylmethan. Die Bildung der letzteren Produkte bei der fabrikmässigen Methylirung wird wohl nur durch Unreinigkeiten des benützten Holzgeistes (Formaldehyd- und Acetongehalt) veranlasst. Allein es ist nicht unmöglich, dass diese Diamine die Produkte einer tieferen Einwirkung des Methylalkohols auf das Anilin sind z. B.

$$2C_6H_5N(CH_3)_2 + 2CH_3OH = CH_2<\!\!\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} + 2H_2O + CH_4$$

In der That entstehen nach Angabe *A. W. Hofmann's*[2]) bei der Methylirung permanente Gase, welche wohl zum grössten Theile aus Methan bestehen.

Aus dem Vorhergehenden ist leicht ersichtlich, dass Methylirungs- resp. Aethylirungsprozess vermittelst der Alkohole und der Chlorhydrate der Basen sich namentlich in Folge der hohen Temperatur, welche man anwenden muss, um eine vollständige Methylirung resp. Aethylirung zu erzielen, complicirter gestaltet, als man aus dem einfachen Verlaufe der Reaktion zwischen freiem Amin und den Haloidverbindungen der Alkoholradikale annehmen konnte. Unter diesen Umständen musste nun die Beobachtung *Städel's*[3]), dass die Bromhydrate primärer aromatischer

[1]) Berl. Ber. **12**, 810.

[2]) Berl. Ber. **6**, 351.

[3]) *H. v. Baur's* Dissertation Tübingen 1882; Berl. Ber. **16**, 32.

Basen beim Erhitzen mit Methylalkohol ohne Bildung lästiger Nebenprodukte, reine terträre Amine lieferten, in hohem Masse Interesse erwecken und zu einer weiteren Verfolgung und Ausdehnung der Reaktion anspornen.

Ich habe es nun unternommen, einerseits das Verhalten der Jodhydrate primärer aromatischer Basen gegen Methylalkohol zu studiren und andrerseits zu untersuchen, ob sich die Aethylirung dieser Basen analog wie die Methylirung ausführen lässt. Bevor ich indessen die Resultate der von mir angestellten Versuche mittheile, will ich die einzelnen bei diesem Processe sich vollziehenden Reaktionen theoretisch näher beleuchten.

Herrscht hinsichtlich der Art und Weise des Eintritts der Alkoholradikale in den Ammoniakrest kaum ein Zweifel, so war doch damit nicht a priori entschieden, ob z. B. in dem einmal angegriffenen Anilinmolekül beide Amidwasserstoffe unter Bildung tertiärer Basen gleichzeitig ersetzt werden, oder ob intermediär secundäre Base entsteht. Aus den oben citirten älteren Untersuchungen *A. W. Hofmann's* geht aber mit Sicherheit hervor, dass die Substitution der beiden Wasserstoffatome nicht gleichzeitig, sondern nacheinander erfolgt. Es gelingt sogar, die Reaktion bis zu einem gewissen Punkte im ersten Stadium aufzuhalten. Bereits damals isolirte *Hofmann* die secundären Basen (Monomethyl- und Monoäthylanilin) und beschrieb ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften. Den entgegengesetzten Weg schlugen *Ch. Lauth*[1]) und *de la Harpe*[2]) ein. Ersterer entmethylirte Methylanilin, letzterer Dimethylanilin durch Behandlung der siedenden Basen mit Chlorwasserstoff. Hierbei

[1]) Jahresber. f. Ch. 1873, 692; Berl. Ber. 6, 677.

[2]) Zeitschr. für d. chem. Grossgewerbe 1878, 126. (Mitth. v. *Nölting*).

wird zuerst aus Dimethylanilin Monomethylanilin gebildet, während Chlormethyl entweicht:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + 2HCl = C_6H_5N<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}.HCl + Cl.CH_3$$

Bei dieser Behandlung erleiden ca. 25% des Dimethylanilins die Umwandlung in secundäre Base, ehe die ersten Spuren von Anilin auftreten, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix} + 2HCl = C_6H_5NH_2HCl + ClCH_3.$$

Der Ansicht, dass intermediär die secundäre Base entstehe, trat *A. Kern* [1]) entgegen und bestritt, wenn auch nicht die Existenz des Monomethylanilins, so doch, dass es bei den gebräuchlichen Methylirungsmethoden und dass es überhaupt seither dargestellt worden sei. (!) Er glaubte den Vorgang (z. B. bei der Anwendung des Jodmethyls) in folgender Weise interpretiren zu können:

$$3(C_6H_5NH_2) + 2CH_3J = C_6H_5N(CH_3)_2 + 2C_6H_5NH_2.HJ.$$

Die Hinfälligkeit der Ausführungen *Kern's* stellte sich indessen bald heraus. *P. Hepp* [2]) stellte nämlich das Monomethylanilin dar, indem er in geschickter Weise den einen Amidwasserstoff des Anilins im Voraus durch eine Acetylgruppe ersetzte und dann erst das 2. auf einem Umwege durch Methyl. Das auf diese Weise dargestellte Monomethylanilin war natürlich mit dem von *Hofmann* beschriebenen völlig identisch. *A. W. Hofmann* [3]) selbst unterzog seine älteren Angaben einer erneuten experimentellen Prüfung, fand sie aber in vollstem Umfange bestätigt. Er vervollständigte frühere Untersuchungen insofern, als er in jedem einzelnen Falle mit Hilfe seiner Trennungsmethode der secundären und tertiären Amine (durch Acetyliren mittelst Acetanhydrid.) Das Verhältnis, in welchem beide Basen

---

[1]) Berl. Ber. **8**, 771; **10**, 195.
[2]) Berl. Ber. **10**, 327.
[3]) Berl. Ber. **10**, 588 u. 591.

gebildet wurden, bestimmte. So lieferte die Behandlung des Anilins mit Chlormethyl auf 4 Theile Dimethylanilin wenigstens 3 Theile Monomethylanilin; durch Brommethyl entstehen 3,3 Theile, durch Jodmethyl 4,2 Theile Dimethylanilin auf 1 Theil secundäre Basis. Aber selbst bei Anwendung der doppelten Menge Jodmethyls (auf 1 Molekül Basis 1 Molekül Jodmethyl) entstand noch ein Theil Monomethylanilin auf 8,5 Theile Dimethylanilin. — Es kann also auch darüber kein Zweifel mehr herrschen, dass die Substitution der Amidwasserstoffe eine *successive* und *keine gleichzeitige* ist.

Wie allgemein bekannt ist, erfolgt die Einwirkung der Alkohole auf die Chlorhydrate primärer, aromatischer Amine erst bei 180—200°. Aus theoretischen Gründen, welche sogleich ausfuhrlicher entwickelt werden sollen, konnte man nun schliessen, dass die Bromhydrate und in noch höherem Masse die Jodhydrate leichter reagiren würden und demgemäss die Reaktionstemperatur eine bedeutend niedrige sein konnte, als die oben angegebene. Je niedriger aber die Temperatur, bei welcher sich die Aethylirung und Methylirung vollzieht, desto geringer ist auch die Gefahr, dass sich Nebenprodukte bilden, sei es durch Atomwanderung oder Condensation oder sonstige Vorgänge.

Es erübrigt nun noch, den Substitutionsprozess von verschiedenen Gesichtspunkten aus zu betrachten und zwar hinsichtlich:

1) der Dissociation der Haloidsalze der primären aromatischen Amine,
2) der Aetherifikation der Alkohole (Methyl- und Aethylalkohol) und der Haloidsäuren,
3) der Einwirkung der Haloidäther des Aethyl- und Methylalkohols auf die Amine.

Dissociation der Haloidsalze der primären, aromatischen Amine.

Was die Dissociation der Haloidsalze der primären, aromatischen Amine anbetrifft, so ist zwar speciell hierüber noch sehr wenig veröffentlicht worden; es liegt aber nahe und ist wohl bei der gleichen typischen Zusammensetzung ihrer Salze und ihrer sonstigen chemischen und physikalisnhen Aehnlichkeit gestattet[1]), auf das Prototyp derselben, das Ammoniak, zurückzugehen, und aus dessen Verhalten auf jene zurückzuschliessen. Der Zerfall des Chlorammoniums bei höherer Temperatur ist wohl eine der am längsten bekannten und am besten erforschten Dissociationserscheinungen[2]), und so wurde auch der experimentelle Beweis, dass der Salmiakdampf bereits bei 350° zum allergrössten Theile aus einem Gemisch von freiem Ammoniak und freier Salzsäure bestehe, bereits ziemlich frühe erbracht. Vorher schon hatte man dies aus seiner abnormen Dampfdichte schliessen müssen; doch gaben *Pebal's*[3]) und *K. Than's*[4]) Diffusionsversuche und *Marrignac's*[5]) Bestimmung der Verdampfungswärme des Salmiaks hierüber Gewissheit. Ebenso müssen wir Dissociation annehmen für den Dampf des Aethylamins, des salzsauren Anilins und aller dieser

---

[1]) *Kopp*: Ann. Ch. **105**, 390 Anm. *Kekulé*: Ann. Ch. **106**, 143.

[2]) Anmerkung. Bekanntlich lenkte zuerst *H. St. Claire Deville* (Compt. rend. **45**, 857) die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiker auf die Dissociation chem. Verbindungen d. i. auf den spontanen Verfall derselben unter dem Einfluss der Wärme entgegen den chem. Kräften, unter der Voraussetzung jedoch, dass bei einer Temperaturerniedrigung wieder eine Vereinigung im Sinne der chem. Kräfte erfolgt.

[3]) Ann. Ch. **123**, 199.

[4]) Ann. Ch. **131**, 129.

[5]) Ann. Ch. **149**, 351.

Basen; denn auch deren Molekül entspricht nicht 2, sondern 4 Volumen Dampf. *(Deville* und *Troost*[1]*).*

Nach *Thomsens*[2]) Bestimmungen beträgt die Bildungswärme für je ein Molekül aus den Elementen für:

NH_4Cl fest $= + 90620$ cal.
NH_4Br fest $= + 80180$ cal.
NH_4J fest $= + 64130$ cal.

Nun ist aber weiter die Bildungswärme des Ammoniaks:

NH_3 Gas $= + 26710$ cal.

und der Haloidsäure:

HCl Gas $= + 22000$ cal.
HBr Gas $= + 8440$ cal.
HJ Gas $= + 6040$ cal.

Somit bleibt für die Bildungswärme von je einem Molekül des festen Salzes aus gasförmigem Ammoniak und gasförmigem Halogenwasserstoff:

(NH_3) Gas $+ (HCl)$ Gas $= (NH_3.HCl)$ fest $= + 41910$ cal.
(NH_3) Gas $+ (HBr)$ Gas $= (NH_3HBr)$ fest $= + 45030$ cal.
(NH_3) Gas $+ (HJ)$ Gas $= (NH_3HJ)$ fest $= + 43460$ cal.

Die Bildungswärme der 3 Salze ist also nahezu gleich; umgekehrt muss dann auch die zu ihrer Dissociation in NH_3 und Haloidsäure erforderliche Wärmemenge für die 3 Salze nahezu gleich sein. Sobald also der Wärmeinhalt, oder was dasselbe ist, die Energie eines Moleküls des Salzes z. B. des Salmiaks gleich der Bildungswärme (41910 cal.) geworden ist, muss es zerfallen, da dann die Energiedifferenz zwischen den Molekülen (NH_3) und (HCl) einerseits und dem (NH_4Cl)-Molekül andrerseits gleich Null ist. Nun ist aber der Wärmeinhalt eines Körpers und auch des kleinsten Moleküls desselben gleich dem Produkt aus seinem Gewicht, seiner spez. Wärme und seiner absoluten Temperatur; bei

---

[1]) Ann. Ch. **127**, 274.
[2]) Berl. Ber. **6**, 1533 ff.

gleichem Wärmeinhalt der Moleküle nehmen dann die Temperaturen mit wachsendem Molekulargewicht ab, vorausgesetzt, dass die spez. Wärme der Moleküle der verschiedenen Salze nicht allzusehr von einander verschieden sind.

Das Jodammonium mit dem grössten Molekulargewicht besitzt demnach voraussichtlich die niederste Dissociationstemperatur und zwar bedeutend niederer als Chlorammonium; Bromammonium steht in der Mitte zwischen beiden. Diese Dissociationstemperaturen würden sich auch annähernd berechnen lassen, wenn nur die wahren Verflüchtigungswärmen und die spezifischen Wärmen der drei Salze bekannt wären [1]).

Es ist nun weiter allgemein bekannt, dass der Salmiak bereits unter 350°, für welche Temperatur man gewöhnlich seine Dissociation für vollständig ansieht, zu dissociren beginnt; ebenso verhalten sich auch Brom- und Jodammonium. Diese eigenthümliche Erscheinung der partiellen Dissociation, bei welcher sich die Zersetzung nur auf einen Theil der Moleküle erstreckt, während doch alle gleichzeitig und gleichmässig ganz denselben Einflüssen unterworfen sind, musste für den ersten Augenblick auffallen, da doch im Durchschnitt für ein Molekul die lebendige Kraft noch nicht zur Spaltnng desselben genügt. *Pfaundler* [2]) und *Naumann* [3]) haben indessen diese Erscheinung, welche übrigens in der Verdampfung ein Analogon besitzt, in befriedigender Weise auf Grund der Theorien der Molekularmechanik erklärt.

Es kann hier nicht der Ort sein, näher auf diese interessanten Theorien einzugehen, sie haben für uns hier nur

---

[1]) Anmerkung. Für Chlorammonium beträgt die molekulare spez. Wärme (= dem Produkt aus Molekulargewicht und spez. Wärme) im festen Zustand 20,0; im Gaszustand ist dieser Werth jedenfalls kleiner. Andrerseits ist die wahre Verdampfungswärme des Salmiaks gänzlich unbekannt. (Vergl. *Marignac* a. a. O.)

[2]) Pogg. Ann. **131**, 55 ff.

[3]) Ann. Ch. Suppl. **5**, 341 ff.

insofern Interesse, als sie uns eine einfache Erklärung an die Hand geben, warum die Dissociation bei Temperaturen, bei welchen sie doch kaum begonnen haben kann, eine so vollständige, wie man dies z. B. aus dem Verlaufe unserer Methylirungsprozesse schliessen muss. Aus den Gesetzen der Dissociation ist zu folgern, dass jeder Temperatur und jedem Druck nur ein ganz bestimmter Grad partieller Dissociation entspricht, und zwar ein um so grösserer, je höher die Temperatur, bis schliesslich das Dissociationsmaximum erreicht ist. Verschwinden nun die Produkte der Dissociation in Folge gleichzeitig verlaufender Prozesse in demselben Masse wieder, wie sie entstehen, so wird doch immer wieder die der Temperatur entsprechende partielle Dissociation, wie sie vorher bestand, eintreten; es können successive immer neue Moleküle zur Dissociation gelangen und so wird allmählich die ganze Masse des Körpers sich an der Dissociation betheiligen.

Wie aus der Umsetzungsgleichung:

$C_6H_5NH_2.HCl + CH_3OH = C_6H_5NHCH_3.HCl + H_2O$

ersichtlich, entsteht bei den Methylirungsprocessen auch Wasser, welches seinerseits auch nicht ohne Einfluss auf die Dissociation der Chlorhydrate der Basen bleiben kann. — Schon seit langer Zeit ist bekannt, dass eine wässrige Lösung von Salmiak[1]) beim Eindampfen allmählich eine saure Reaktion annimmt. Dies lässt sich nun nicht anders erklären, als dass man eine Dissociation des Salmiaks in der heissen, wässrigen Lösung annimmt. Das leichter flüchtige Ammoniak geht dann mit den Wasserdämpfen in grösserer Menge weg als die Salzsäure, und dementsprechend nimmt die Flüssigkeit eine saure Reaktion an. Näher untersucht wurden diese Verhältnisse erst von *Dibbits*[2]).

[1]) *Gmelin's* Handb. VI. Aufl. Bd. I, 2 pag. 568. *Fittig*, Ann. Ch. **128**, 189.

[2]) Berl. Ber. **5**, 820.

Er fand für die Dissociation von Ammonsalzen in wässrigen Lösungen:

NH_4Cl	0,062%	dissociirt bei 100^0
NH_4NO_3	0,072%	
$(NH_4)_2.SO_2$ . . .	1,1%	
$(NH_4)_2C_2O_4$ . . .	6,7%	
$(NH_4)C_2H_3O$ . .	7,0%	

Vergleicht man nun diese Verhältnisse mit den von *J. Thomsen*[1]) bestimmten Werthe für die Avidität[2]) der betreffenden Säuren gegenüber dem Natron (man darf diese Werthe wohl als Mass der Avidität der Säuren gegenüber den Alkalien überhaupt auffassen):

HCl	1,00
HNO_3 . . .	1,00
H_2SO_4 . . .	0,49
$C_2H_2O_4$ . . .	0,26
$C_2H_4O_2$ . . .	0,03

so ergibt sich daraus eine einfache Beziehung zwischen der Avidität einer Säure und der Dissociation ihres Ammonsalzes in wässriger Lösung: Die Dissociation des Salzes in wässriger Lösung wächst, während die Avidität abnimmt und zwar scheint die Dissociationsfähigkeit der Ammonsalze bei weitem rascher zu- als die Avidität der Säure abzunehmen. Nun verhalten sich aber die Aviditäten:

$$HCl : HBr : HJ = 1{,}00 : 0{,}89 : 0{,}79$$

und wir dürfen daraus schliessen, dass auch in wässrigen Lösungen Jodammonium leichter als Bromammonium und dieses leichter als Chlorammonium dissociirt. Aehnliche Verhältnisse mögen sich hinsichtlich der Alkohole geltend

---

[1]) Pogg. Ann. **138**, 201; **140**, 505.

[2]) Anmerkung. *Thomsen* versteht unter „Avidität“ die Stärke, mit welcher die Säuren nach Neutralisation streben, wenn 2 Säuren gleichzeitig auf dieselbe Basis einwirken.

machen, in welchen bekanntlich die 3 Ammonsalze ebenfalls löslich sind. —

Auf den ersten Blick könnte es darnach scheinen, als ob die Gegenwart von Wasser auf den Verlauf der Reaktion nur einen begünstigenden Einfluss ausüben würde; es wird sich aber im Folgenden zeigen, dass dieser günstige Einfluss durch einen anderen gleichzeitig ausgeübten hemmenden mindestens compensirt wird. —

Alle im Vorhergehenden angestellten Betrachtungen lassen sich ohne Weiteres auf die Haloidsalze der Amine übertragen, wenn wir uns erinnern, dass diese sich wie in ihrem chemischen so auch in ihrem thermochemischen Verhalten auf's engste an das Ammoniak anschliessen. So fand *Thomsen*[1]) die Bildungswärme in wässriger Lösung (Neutralisationswärme)

für salzsaures Aethylamin:

$$2[(NH_2C_2H_5)aq + (HCl)aq] = 15040 \text{ cal.}$$

für schwefelsaures Aethylamin:

$$2[(NH_2C_2H_5)aq + (H_2SO_4)aq] = 28344 \text{ cal.}$$

während sich für Chlorammonium (= chlorwasserstoffsaures Ammoniak) 24544 cal. und für Ammoniumsulfat (= schwefelsaures Ammoniak) 28152 cal. ergaben. Gewiss bei der Schwierigkeit der Versuche eine überraschende Uebereinstimmung!

Aetherification der Haloidsäuren.

Die bei der Aetherifikation der Alkohole, speziell des Methyl- und Aethylalkohols zur Geltung kommenden Gesetzmässigkeiten sind erst vor einigen Jahren näher erforscht worden. Namentlich waren in dieser Richtung die Unter-

---

[1]) Pogg. Ann. **143**, 521.

suchungen von *Berthelot, Péan St. Giles*[1]) und *N. Menschutkin*[2]) bahnbrechend.

Wir können uns vorstellen, dass bei der Aetherbildung zwischen Alkohol und freier Säure 2 entgegengesetzte Prousse neben einander herlaufen: Aetherbildung und Aetherzersetzung, wie sie durch folgendes allgemeine Schema versinnlicht werden möge:

$$\text{I. } \overset{+}{\text{R}}.(\text{OH}) + \bar{\text{A}}(\text{OH}) = \overset{+}{\text{R}}(\text{O})\bar{\text{A}} + \text{H}_2\text{O}$$

Das entstandene Wasser wirkt wieder rückwärts:

$$\text{II. } \overset{+}{\text{R}}.\text{O}.\bar{\text{A}} + \text{HOH} = \overset{+}{\text{R}}.(\text{OH}) + \bar{\text{A}}.(\text{OH}$$

Solange nun sowohl Säure als auch Alkohol in bedeutendem Ueberschuss gegenüber dem bei der Reaktion gebildeten Wasser vorhanden sind, muss die Bildung von Aether die Zersetzung durch Wasser bei weitem überwiegen, indem letzteres seine Wirkung in Folge von Verdünnung durch Alkohol und Säure nur in geringem Masse äussern kann. Die Aetherbildung kann also anfangs rasch vor sich gehen, da weit mehr Energie entwickelt als verbraucht wird. Ist aber einmal eine gewisse Menge Wasser entstanden, so verursacht der durch die Rückwärtszersetzung des Aethers bedingte Energieverlust eine allmähliche Verlangsamung der Aetherbildung; indem aber gleichzeitig die entgegengesetzte Reaktion, die Aetherzersetzung, in demselben Masse wächst; so muss endlich eine Grenze erreicht werden, bei welcher beide Reaktionen sich im Gleichgewicht halten. Von da an wird die Menge des gebildeten Esters sich nicht mehr vermehren, die Aetherbildung also aufhören. Zugleich ist daraus auch ersichtlich, warum in höherer Temperatur nur die Geschwindigkeit der Aetherbildung begünstigt wird, während die Grenze nicht (oder nur sehr wenig) sich ver-

---

[1]) Ann. Ch. Phys. [4] **65**, 385; **66**, 5; **68**, 225.

[2]) Mem. de l'Acad. imp. des sciences de St. Petersbourg [7] **25**, No. 5; **26**, No. 9; vergl. auch *Städel's* Jahresber. f. Ch. 1877, 548.

ändert. Eine Ausnahme hievon macht nach *A. Villiers* die Aetherification der anorganischen Säuren: HCl, HBr und HJ, für welche die Grenze mit der Temperatur grösser wird. Seither wurde stillschweigend vorausgesetzt, dass gleiche Moleküle Alkohole und Säuren aufeinander wirken. Ist das nicht der Fall, sondern ist ein Ueberschuss von Säure oder Alkohol vorhanden, so wird die Geschwindigkeit der Aetherbildung grösser, entsprechend auch die Grenze. Daher kommt es, dass man durch einen genügenden Ueberschuss von Alkohol die Aetherifikation des Alkohols vollständig machen kann. Umgekehrt lässt sich die Aetherifikation durch einen Zusatz von Wasser verzögern; die Grenze wird im Allgemeinen kleiner, aber niemals, wenigstens für organische Säuren, gleich Null. —

Hinsichtlich der einzelnen Alkohole und Säuren herrscht natürlich, je nach ihrem chemischen Charakter, eine grosse Verschiedenheit. Aus *N. Menschutkin's* [1]) Untersuchungen über die Aetherifikation primärer, einatomiger Alkohole geht hervor, dass der Methylalkohol sich weit leichter und vollständiger ätherificirt als der Aethylalkohol. Die absolute Anfangsgeschwindigkeit (= den Procenten Säure oder Alkohol, welche innerhalb der ersten Stunde ätherificirt werden, bezogen auf die gesammte zugesetzte Säure) der Esterbildung für gleiche Moleküle Essigsäure und Methylalkohol bei 153—154° beträgt 57,25, die relative (= den Prozenten Säure oder Alkohol, welche innerhalb der ersten Stunde ätherificirt werden, bezogen auf die überhaupt in Reaktion tretende Säure [also auf die Grenze]) = 80,1; für den Aethylalkohol sind diese Werthe 46,6 resp. 66,9. Die Grenze (= den Prozenten der zugesetzten Säure oder Alkohols, welche während der ganzen Versuchsdauer ätherificirt werden) ist für beide Alkohole nahezu gleich gross,

[1]) Berl. Ber. **10**, 1728.

nämlich 71,45 für Methylalkohol und 69,61 für Aethylalkohol.

Bei den Haloidsäuren geht nach *A. Villiers* [1]) die Aetherifikation am schnellsten vor sich bei Jodwasserstoffsäure, langsamer bei Bromwasserstoff- und am langsamsten bei Chlorwasserstoffsäure; HJ und H.Br werden rascher, HCl langsamer als Essigsäure ätherificirt. So beträgt die Geschwindigkeit der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur und für den ersten Tag:

für HCl + C_2H_5OH	. . .	Spuren
HBr + C_2H_5OH	. . .	18,3
HJ + C_2H_5OH	. . .	53,4
	augenblicklich	33,8

Die Bildungsgeschwindigkeit steigt rasch mit der Temperatur.

Die Grenzen der Aetherifikation sind (bei gewöhnlicher Temperatur):

für HCl + C_2H_5OH	. . .	44,4 nach 852 Tagen
HBr + C_2H_5OH	. . .	68,0 nach 657 Tagen
HJ + C_2H_5OH	. . .	71,4 nach 78 Tagen

Bei 100° sind die Grenzen grösser, z. B:

für HBr + C_2H_5OH	. . .	88,7
HJ + C_2H_5OH	. . .	94.2
HCl + C_2H_5OH	. . .	44,4 (nach 48 Stunden).

Hinsichtlich der Grenzen der Aetherifikation ist noch hervorzuheben, dass für jede der 3 Säuren von einer gewissen Verdünnung an, die Aetherbildung aufhört, während dies (nach *Berthelot*) für organische Säuren nicht der Fall ist. Diese Verdünnungsgrenze ist aber nicht constant, sondern steigt mit der Temperatur, sodass sich also bei höherer Temperatur die Aetherifikation in verdünnteren Lösungen

---

[1]) Compt. rend. **90**, 1488, 1563; **91**, 62, 124. Ausführl. Abhandl. siehe Ann. chim. phys. [5] **21**, 72.

doch noch vollzieht, während sie in derselben Lösung bei niederer Temperatur nicht stattfinden würde. Diese Grenzen sind z. B. für

HCl bei gewöhnl. Temp. HCl + 2 H_2O
HCl bei 44° HCl + 10 H_2O
HCl bei 100° HCl + 25—30 H_2O.

Der schädlichen, hemmenden Wirkung des bei der Aetherificirung der Alkohole gebildeten Wassers auf den Verlauf des Alkylirungsprozesses ist bereits oben gedacht worden. *Norlenius*[1]) hat das Verhalten der Alkylhaloide und Alkylendihaloide gegen Wasser untersucht und dargethan, dass bei genügendem Ueberschuss von Wasser und beim Erhitzen in geschlossenen Gefässen die Zersetzung in Alkohol und Haloidwasserstoff eine ziemlich vollständige sei. Die Glycole können sogar auf diese Weise vortheilhaft dargestellt werden. — Die durch jene Wirkung des Wassers bedingte unvollständige Aetherifikation ist eine Hauptursache, dass bei der Darstellung der tertiären Amine in einigermassen grösseren Mengen die Alkylirung der primären Basen stets eine unvollständige ist, wenn gerade nur die theoretische Menge Alkohol angewandt wird. Compensiren lässt sich diese Wirkung, welche sich um so mehr geltend macht, je schwieriger sich die Alkohole ätherificiren, d. h. je kleiner die absoluten Anfangsgeschwindigkeiten und die Grenzen der Esterbildung für dieselben sind, nur durch Anwendung eines relativ grossen Alkoholüberschusses, um die Aetherifikationsgrenze zu vergrössern, oder durch Entfernung des gebildeten Wassers. Die auf ersterem Wege erhaltenen tertiären Amine sind zwar sehr rein; allein es bildet sich, namentlich bei Anwendung der jodwasserstoffsauren Salze, leicht eine entsprechende Menge Ammonium-

[1]) Wien. Ber. 74. II. 273; 78. II. 571; Ann. Ch. 186, 388; Wien. Anz. f. 1877, 176; 1878, 168.

base, deren Gewinnung und Verarbeitung auf tertiäres Amin unter den gegebenen Verhältnissen umständlich und mit Verlusten verknüpft ist. — Die Wasserentziehung wird zwar durch die bei dem Prozesse entstehenden leicht löslichen Salze der secundären und tertiären Basen bewirkt, aber, wie leicht einzusehen, erst bei fortschreitender Reaktion und nur sehr unvollständig, weil diese Salze auch in Alkohol nicht sehr schwer löslich sind. Stärker wasserentziehend wirkende Reagentien, wie Chlorzink, Chlorcalcium und andere, geben zu Nebenreaktionen Veranlassung, welche bei höheren Temperaturen sogar ausschliesslich stattfinden. So erhielten z. B. *Merz* und *Weith*[1]) beim Erhitzen von Anilinchlorzink mit Amylalkohol Amidoamylbenzol. Ebenso beobachtete ich[2]) beim Erhitzen von 1 Mol. Anilinchlorzink mit 1 resp. 2 Mol. Aethylalkohol auf 220°, neben kleinen Mengen von Aethylengas, die Bildung von Basengemischen, welche bei 210 — 230° resp. 214 — 260° siedeten; dieselben bestanden wohl ausschliesslich aus verschiedenen isomeren Amidomono- und Amidodiäthylbenzolen[3]). Die Entfernung des Wassers lässt sich, was bei der Darstellung der tertiären Amine im Grossen vortheilhafter sein dürfte, auch dadurch erreichen, dass man die Salze der primären Basen mit dem grösseren Theile des Alkohols erhitzt, die gewonnene, dickflüssige Salzmasse eindampft, trocknet und mit dem Rest des Alkohols abermals erhitzt.

---

[1]) Berl. Ber. **14**, 2346.

[2]) Unveröffentlichte Beobachtung.

[3]) Mit der Untersuchung der Basengemische bin ich noch beschäftigt. Die Basen liefern hübsch krystallisirende Sulfate. Indifferente Körper entstehen bei dieser Reaktion nur spurweise. Dimethylanilin verhält sich gerade so wie Anilin selbst. Methylalkohol liefert mit Anilinchlorzink Toluidine und Xylidine. Vielleicht gelingt es bei niederer Temperatur, auch die alkylirten Aniline auf diesem Wege zu erzeugen.

Einwirkung der Alkylhaloide auf die primären aromatischen Amine.

Wenden wir uns nun der Betrachtung des 3. Hauptpunktes zu (vergl. p. 22), der Einwirkung der Chloride, Bromide und Jodide der Alkyle auf die freien Amine.

Thermochemische Daten hierüber, aus welchen sich die Energie der Einwirkung am leichtesten ableiten liesse, sind leider seither noch nicht veröffentlicht worden. Wir sind in dieser Beziehung nur auf die (allerdings recht ausführlichen) praktischen Versuche *A. W. Hofmann's* [1]) angewiesen. Wir finden auch hier wieder, dass die Jodide am energischsten, die Chloride aber am schwächsten reagiren. Während die Chloride erst beim Erhitzen auf 100° in geschlossenen Gefässen oder beim Durchleiten durch die siedende Basis (Anilin z. B.) einwirken, erfolgt die Reaktion der Bromide schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim gelinden Erwärmen. Die Jodide endlich wirken so heftig auf die freien Amine schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, dass das Gemisch von selbst in's Sieden geräth und bei zu raschem Zusatz des Jodids die Masse oft aus dem Gefässe herausgeschleudert wird.

Genauere Angaben, besonders in Bezug auf die Einwirkung des Chor-, Brom- und Jodmethyls auf Anilin veröffentlichte *A. W. Hofmann* [2]), gelegentlich der Kritik der Versuche *Kern's* [3]) über das Methylanilin. Er fand, dass durch die Einwirkung von $^1/_2$ Molekül Alkylhalogenid auf 1 Molekül [4]) primärer Base folgende Mengen von secundärer und tertiärer Base entstanden.

---

[1]) Ann. Ch. a. a. O.

[2]) Berl. Ber. **10**, 591.

[3]) Berl. Ber. **10**, 195.

[4]) *Hofmann* nahm in allen Fällen einen Ueberschuss primärer Base.

$^1/_2$ CH_3Cl + $C_6H_5NH_2$ gab auf 1 Thl. $C_6H_5N{<}^{H}_{CH_3}$

höchstens 1,3 Thl. $C_6H_5N{<}^{CH_3}_{CH_3}$

$^1/_2$ CH_3Br + $C_6H_5NH_2$ gab auf 1 Thl. $C_6H_5N{<}^{H}_{CH_3}$

mindestens 3,3 Thl. $C_6H_5N{<}^{CH_3}_{CH_3}$

$^1/_2$ CH_3J + $C_6H_5NH_2$ gab auf 1 Thl. $C_6H_5N{<}^{H}_{CH_3}$

4,2 Thl. $C_6H_5N{<}^{CH_3}_{CH_3}$

Aus diesen Versuchsresultaten geht zugleich hervor, dass die Substitution unter sonst gleichen Umständen um so eingreifender erfolgt, je energischer das Substitutionsreagens einwirkt. So erfolgt die Substitution des 2. Amidwasserstoffs vermittelst des Bromid schon weit schwieriger als die des ersten, während mit Hilfe des Jodids die Substitution ganz leicht erfolgt, und weiter gelingt die Bildung der quartären Ammoniumbase mit Hilfe des Bromids (wenigstens unter gewöhnlichem Luftdruck) nur schwierig und unvollständig, während das Jodid sich mit den tertiären Aminen leicht zu Ammoniumjodiden vereinigt [1]).

E. Réboul [2]) untersuchte das Verhalten verschiedener Alkylhaloide gegen tertiäre Monoamine und zog aus den Versuchsergebnissen den Schluss, dass nur die Haloidverbindungen der primären Alkohole sich mit tertiären Monoaminen zu Ammoniumbasen zu verbinden vermögen. Secundäre und tertiäre Alkylhaloide werden in Alkylen und Halogenwasserstoff gespalten, welch' letzterer sich mit dem Amin zu einem Salze verbindet. *E. Réboul* hat bis jetzt nur die aliphatischen, tertiären Amine nach dieser Richtung hin untersucht, und es scheinen diese Basen überhaupt mit

---

[1]) *Hofmann*, Ann. Ch. a. a. O.

[2]) Compt. rend. **92**, 1422, 1464; **93**, 69, 423; **95**, 993.

allen denjenigen Halogenverbindungen Ammoniumderivate zu bilden, welche das Halogenatom in primärer Stellung enthalten, also allgemein entsprechend der Formel $R'\text{-}CH_2\text{-}X$ [1]) zusammengesetzt sind. Für aromatische tertiäre Monoamine scheint diese Gesetzmässigkeit nicht unter allen Umständen gültig zu sein. So erhielten z. B. *A. Claus* und *B. Rautenberg* [2]) beim Erwärmen von Dimethylanilin mit Amylbromid auf 150° nicht das entsprechende Ammoniumbromid, sondern Methylamylanilin und Trimethylphenyliumbromid, während bei vielen anderen Alkylhaloiden die Reaktion normal und im Sinne obiger Regel verläuft [3]). Derselbe Unterschied in dem Verhalten der tertiären aliphatischen und aromatischen Monoaminen gegenüber primären Halogenverbindungen ist noch bei einigen anderen Reaktionen constatirt worden. Nach *v. Richter* [4]) wirken die Monohalogenfettsäuren und deren Ester auf Dimethylanilin unter Bildung von Methylhaloid und Phenylsarkosin ein, z. B.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\text{-}CH_3 + Cl\,CH_2\,COOH =$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2\text{-}COOH \\ | \\ | \end{matrix} + CH_3Cl$$

Mit Trimethyl- oder Triäthylamin dagegen liefert Monochloressigsäure die salzsauren Salze der entsprechenden Betaïne:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} CH_2.COOH\ [5]) \\ Cl \end{matrix} \quad \text{und}$$

---

[1]) R′ = einwerthiges Radikal. X = Halogenatom.

[2]) Berl. Ber. **14**, 620.

[3]) Vielleicht spielt die Höhe der Reaktionstemperatur in diesem Falle eine bedeutsame Rolle.

[4]) Dessen Lehrb. III. Aufl. (1883) pag. 539.

[5]) *Liebreich* Berl. Ber. **2**, 12.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\begin{matrix} CH_2—COOH \\ Cl \end{matrix}$$ [1])

W. Städel und *O. Siepermann* [2]) beobachteten, dass Bromacetphenon (Phenacylbromid), $C_6H_5—CO—CH_2Br$, auf Dimethylanilin unter Abspaltung von Methylbromid und Phenacylmethylanilin einwirkt:

$$C_6H_5N\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} Br \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH_2CO = CH_3Br\,[3]) +$$

$$+ C_6H_5—N\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2—CO—C_6H_5 \end{matrix}$$

Sehr interessant bei dieser Reaktion ist, dass dieselbe unter gewissen Bedingungen umkehrbar ist. Erhitzt man nämlich das Phenacylmethylanilin mit Jodmethyl oder Jodäthyl, so entsteht Jodacetophenon und Dimethyl- resp. Methylanilin. Diäthylanilin und Dimethyl-m-Toluidin verhalten sich dieser Reaktion ganz ähnlich wie Dimethylanilin; Dimethyl-o-Toluidin und Dimethyl-p-Toluidin reagiren dagegen in anderer Weise auf Bromacetophenon. — Das Vorhandensein eines primär gebundenen Halogenatoms, also der Gruppe $(CH_2X)'$, scheint, wie aus allen diesen Versuchen hervorgeht, durchaus nicht allein die Möglichkeit der Bildung von Ammoniumverbindungen aus tertiären Monoaminen zu bedingen, sondern ebenso sehr dürfte, wenigstens bei aromatischen Basen, auch der Charakter des mit der Gruppe $(CH_2X)'$ andererseits verbundenen Radikals von grossem Einfluss auf den Verlauf der Reaktion sein.

Hinsichtlich der Einwirkung der Alkylhaloide auf die einzelnen primären, aromatischen Amine scheint keine grosse Verschiedenheit zu herrschen. Eine bemerkenswerthe Aus-

---

[1]) *Hofmann* Jahresber. über die Fortschr. d. Chem. 1862, 333.

[2]) Berl. Ber. **13**, 841; **14**, 983.

[3]) Das Methylbromid bildet in diesen und ähnlichen Fällen mit einem Theile des Dimethylanilins Trimethylphenylammbromid.

nahme bildet nur das p-Toluidin, welches sich mit ungemeiner Leichtigkeit bis zur Ammoniumbase methyliren lässt.

Fassen wir nun die Ergebnisse der vorstehenden Betrachtungen kurz zusammen, so müssen wir schliessen, dass die Methylirung und Aethylirung primärer aromatischer Amine vermittelst der Bromhydrate und Jodhydrate sich leichter und vollständiger vollziehen muss, als vermittelst der Chlorhydrate, weil

1) Die Brom- und Jodhydrate der Basen leichter und schon bei niederen Temperaturen dissociiren als die Chlorhydrate,

2) Bromwasserstoff und Jodwasserstoff sich rascher und vollständiger ätherificiren als Chlorwasserstoff, und

3) Die Bromide und Jodide der Alkoholradikale energischer auf die freien Amine einwirken als die Chloride.

Aus denselben Gründen ist zu folgern, dass die Jodhydrate der Basen ihrerseits wieder leichter reagiren müssen als die Bromhydrate, und weiter, dass die Aethylirung sich analog wie die Methylirung ausführen lässt, mit dem einzigen Unterschiede, dass sie etwas schwieriger von Statten geht, weil der Aethylalkohol sich schwieriger und unvollständiger ätherificirt als der Methylalkohol.

Mechanismus des Alkylirungsprozesses.

Den Verlauf des Methylirungs- und Aethylirungsprozesses müssen wir uns in folgender Weise vorstellen: Nehmen wir z. B. an, wir erhitzten zur Darstellung von Dimethylanilin 1 Molekul Anilinbromhydrat mit 1 Molekul Methylalkohol in geschlossener Röhre, so wird zunächst das Anilinbromhydrat unter dem Einfluss der Wärme (und vielleicht auch gleichzeitig des überhitzten Methylalkohols) partiell dissociiren.

$$\text{I. } C_6H_5NH_2.HBr = C_6H_5NH_2 \overset{\parallel}{\underset{\parallel}{}} HBr.$$

Der freie Bromwasserstoff reagirt nun mit dem Methylalkohol unter Bildung von Methylbromid und H_2O:

$$\text{II. } CH_3OH + HBr = CH_3Br + H_2O,$$

und das entstandene Methylbromid wirkt dann sofort auf das Anilin ein unter Bildung des Monomethylanilinbromhydrats:

$$\text{III. } C_6H_5NH_2 + CH_3Br = C_6H_5N{<}\overset{H}{CH_3} \overset{\parallel}{\underset{\parallel}{}} HAr$$

Es gelangen immer neue Moleküle des Anilinbromhydrats zur Dissociation und Reaktion. Gleichzeitig mit den Molekülen Anilinbromhydrat werden aber auch die momentan gebildeten Moleküle des Monomethylanilinbromhydrats auf's Neue dissociirt und wiederum methylirt:

$$\text{IV. } C_6H_5\text{-}N{<}\overset{H}{CH_3} \overset{\parallel}{\underset{\parallel}{}} HBr + CH_3OH = C_6H_5\text{-}N{<}\overset{H}{CH_3} + CH_3Br + H_2O$$

$$= C_6H_5\text{-}N{<}\overset{CH_3}{CH_3} \overset{\parallel}{\underset{\parallel}{}} HBr + H_2O$$

In dieser Weise geht der Prozess immer weiter, bis aller Methylalkohol verbraucht ist.

II.

Methylirung und Aethylirung des Anilins und der Toluidine vermittelst der Brom- resp. Jodhydrate dieser Basen.

Wie aus dem soeben geschilderten Verlaufe des Prozesses leicht ersichtlich, ist es absolut unmöglich, bei Anwendung von 1 Mol. CH_3OH auf 1 Mol. Anilinbromhydrat die Reaktion so zu leiten, dass ausschliesslich Monomethylanilin (oder überhaupt die secundäre Base) entsteht, weil eben einerseits secundäre und tertiäre Basen von einem gewissen Zeitpunkt an gleichzeitig gebildet werden, und andrerseits ein entsprechender Theil des Anilins sich nicht methyliren kann, da das zugesetzte Molekül CH_3OH bereits verbraucht ist. Wir können deshalb auf diese Weise nur Gemische erzeugen, welche mehr oder weniger reich an secundärer Base sind. Es wurde bereits erwähnt, dass das 2. Amidwasserstoffatom sich etwas schwieriger durch Alkoholradikale ersetzen lässt als das erste; richten wir also das Reaktionsgemisch so ein, dass beim Erhitzen stets Anilinmoleküle im Ueberschuss vorhanden sind, indem wir freies Anilin zusetzen oder weniger als 1 Molekül Alkohol anwenden, oder hemmen wir die Aetherbildung durch einen Zusatz von Wasser bis zu einer gewissen Grenze, so können wir dadurch Basengemische erzielen, welche ein Maximum an secundärer Basis enthalten. Den ersteren Weg haben *Monnet, Reverdin* und *Nölting* eingeschlagen; sie erhielten z. B. Methylanilingemische, welche bis zu 45% Monomethylanilin enthielten. Auf dem zweiten Wege suchte ich zum Ziele zu gelangen, indessen haben die wenigen Versuche, die ich bis jetzt anstellen konnte, kein sicheres,

positives Resultat ergeben, die Differenz zwischen den beiden Ausbeuten für wasserhaltiges und wasserfreies Reaktionsgemisch scheint mir in einigen Fällen zu gering, als dass ich sie ohne Weiteres dem Wasserzusatze zuschreiben möchte. Ich beabsichtige, später diese Versuche zu wiederholen und das Verfahren weiter auszuführen; die Thatsache, dass es bis jetzt an einer im chemischen Grossbetriebe brauchbaren Methode zur Darstellung secundärer Amine fehlt, und dass mit einem positiven Ergebnis dieser Versuche zugleich auch ein sich immer mehr geltend machendes Bedürfniss der Technik befriedigt würde, dürfte umsomehr hierzu anspornen. In nachstehender Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt:

Tabelle I.

R. No.	Dargestellte Basen	1 Molekul HBr-Salz gr.	1 Molekul HJ-Salz gr.	1 Molekul CH_3OH gr.	1 Molekul C_2H_5OH gr.	H_2O gr.	Ausbeute in % d. Theorie	Ausbeute in % d. Basen-gem.
II	Monomethyl-anilin	—	39,51	12,56	als 2 Molek. berechnet, war jedoch sehr H_2O-haltig.	unbekannt	50%	?
III	desgleichen	—	28,70	4,37	—	—	36%	?
XIII	* desgleichen	—	39,38	5,7	—	1,14	37,0%	39,4%
XVII	desgleichen	32,8	—	6,33	—	1,26	34,4%	35,5%
XIV	*Monomethyl-o-toluidin	—	29,37	4,0	—	—	36.1%	36,44%
X	desgleichen	—	25,55	3,66	—	0,74	46,4%	46,6%
VI	Monoäthylanilin	29,4	—	—	8,16	—	51,3%	52,85%
VII	desgleichen	27,0	—	—	7,495	1,5	c. 50%	52,8%
XI	* desgleichen	—	43,35	—	9,03	—	52,4%	55,5%
XII	* desgleichen	—	39,37	—	8,2	1,64	54,0%	56,4%
XV	Monoäthyl-o-Toluidin	—	30,02	—	5,81	—	21,2%	21,25%
XVI	* desgleichen	—	27,8	—	5,44	1,09	28,0%	28,52%

Bei den mit * versehenen Versuchen wurde kein Ueberschuss an Methylalkohol zugesetzt, bei den übrigen beträgt derselbe 5% (für CH_3OH) resp. 10% (für C_2H_5OH). Die Wassermenge ist stets = 20% vom Gewichte des Alkohols. —

Die Schlüsse hinsichtlich des leichteren Verlaufs und der Vollständigkeit der Methylirung und Aethylirung vermittelst der Brom- und Jodhydrate der primären aromatischen Amine wurden durch eine grosse Anzahl von Versuchen in bester Weise bestätigt. Bei den Bromhydraten genügt 8stündiges Erhitzen mit den Alkoholen auf 145—150° zur vollständigen Methylirung resp. Aethylirung, während bei Anwendung der Jodhydrate die Reaktion sich schon bei 125° leicht vollzieht.

Wie ein Blick auf die

Tabelle II.

R. No.	Basen	Salz des resp. prim. Amines	Alkohol	Ausbeute
I	Dimethyl-anilin	1 Mol. Jodhydrat	2 Mol. CH_3OH	95%
V	Diäthylanilin	1 Mol. Bromhydrat	2 Mol. C_2H_5OH	97—98%
IV		1 Mol. Jodhydrat	2 Mol. C_2H_5OH	99%
XIX	Dimethyl-o-Toluidin	1 Mol. Bromhydrat	2 Mol. CH_3OH	92,44%
VIII		1 Mol. Jodhydrat	2 Mol. CH_3OH	94,40%
XX	Diäthyl-o-Toluidin	1 Mol. Bromhydrat	2 Mol. C_2H_5OH	90,53%
XI		1 Mol. Jodhydrat	2 Mol. C_2H_5OH	90,3%
XXI	Dimethyl-p-Toluidin	1 Mol. Bromhydrat	2 Mol. CH_3OH	63,8%
36 & 37		1 Mol. Bromhydrat	2 Mol. CH_3OH	95,4%
XXXVIII		1 Mol. Jodhydrat	2 Mol. CH_3OH	61,7%
XL		1 Mol. Jodhydrat	2 Mol. CH_3OH	91,65%
XXII	Diäthyl-p-Toluidin	1 Mol. Bromhydrat	2 Mol. C_2H_5OH	95,47%
XXXIX		1 Mol. Jodhydrat	2 Mol. B_2H_5OH	93,37%

zeigt, sind die Ausbeuten fast durchwegs quantitative zu nennen; bei 2 Versuchen, wo dieses nicht der Fall ist, sind Versuchsfehler die Ursache. Beidemale war nämlich unabsichtlich ein unverhältnissmässig grosser Ueberschuss von Methylalkohol zugegeben worden, und dementsprechend entstand viel Ammoniumbase. Der kleine Ueberschuss an Alkohol ist durchaus nöthig. Wie oben ausführlicher erörtert worden ist, wird ein bestimmter Theil des Alkohols durch das entstandene Wasser der Reaktion entzogen. Würde man gerade nur die theoretischen 2 Moleküle anwenden, so würde die Aetherifikation die Grenze erreichen, bevor alle primären Base in tertiäre Base übergegangen ist, und man erhielte eine durch secundäre resp. primäre Base verunreinigte tertiäre Base. Nimmt man aber einen kleinen Ueberschuss an Alkohol, so kann dieser Fall nicht eintreten; erhält man dann auch eine kleine Menge quartäres Amoniumbromid oder Jodid, so bietet dessen Entfernung weiter keine Schwierigkeiten; da es durch Alkalien nicht zersetzt wird, bleibt es entweder in den wässrigen alkalischen Lösungen oder scheidet sich, wenn diese zu stark kaustisch sind, in Krystallen ab und kann also nicht in die abgeschiedenen Basen übergehen (vergl. pag. 32). — Für Jodwasserstoff ist die Grenze der Aetherifikation sehr gross (ca. 94), für Bromwasserstoff ist sie kleiner (ca. 88), (vergl. pag. 31), für Methylalkohol ist sie grösser als für Aethylalkohol. Je nach der Combination zwischen Bromhydrat resp. Jodhydrat der zu methylirenden oder äthylirenden Base einerseits und Methylalkohol resp. Aethylalkohol andrerseits muss man den zuzusetzenden Ueberschuss bemessen; er wird am kleinsten sein können bei der Methylirung der Jodhydrate und am grössten sein müssen bei der Aethylirung der Bromhydrate.

Wie man aus Tabelle II ersieht, ist die Ausbeute an äthylirten, tertiären Aminen fast immer grösser als die desselben methylirten Amins. Dies scheint nun mit der

Erfahrung, dass die Aethylirung schwieriger von Statten geht als die Methylirung, im Widerspruch zu stehen, was indessen nicht der Fall ist. Die Ursache davon ist nämlich die, dass sich Methylbromid und Jodid leichter mit der tertiären Base zu Ammoniumverbindungen vereinigen, als die entsprechenden Aethyläther, es erfolgt also nur eine Bildung von Ammoniumbase auf Kosten der tertiären Base. Jodmethyl wirkt, wie wir wissen, am energischsten substituirend und bildet am leichtesten die Ammoniumbase, dementsprechend muss auch die Methylirung der Jodhydrate die reinste tertiäre Base liefern, aber auch bei gleichem Ueberschuss von Alkohol die relativ niederste Ausbeute an derselben ergeben.

Ein weiterer Vortheil des neuen Methylirungsverfahrens liegt darin, dass es die tertiären Basen sofort im Zustande grosser Reinheit liefert. Die Basen sind frei sowohl von primären als auch secundären Aminen, und ebenso frei von höheren Homologen, deren Bildung (in Folge von „Atomwanderung“) durch Einhaltung so niederer Temperaturen bei der Methylirung und Aethylirung gänzlich vermieden wird. Die gewonnenen Produkte destilliren innerhalb 2—3° bis auf den letzten Tropfen über und geben mit Acetanhydrid keine Reaktion. Nur in ganz vereinzelten Fällen, (bei Methylirungen überhaupt nie, sondern immer nur bei Aethylirungen mittelst der Bromhydrate) konnte ich eine geringe Temperaturerhöhung bemerken, was auf einen geringen Gehalt des betr. Produktes an secundärer Base schliessen liess. — Von grösster Wichtigkeit ist es, die oben (pag. 42) angegebenen Temperaturgrenzen so genau als möglich einzuhalten und nicht allzulang zu erhitzen. Die Salze der tertiären Basen erleiden nämlich bei längerem Erhitzen auf eine nur wenig höhere Temperatur, als zum Vollzug der Alkylirung nöthig ist, einen Zerfall in der Weise, dass sich Ammoniumsalz bildet, während zugleich

eine entsprechende Menge des Salzes der secundären Base entsteht. *Städel* und *Siepermann*[1]) haben dies experimentell bewiesen. Sie erhitzten vollkommen reines Dimethylanilinbromhydrat ca. 160 Stunden lang auf 150° C. und erhielten deutlich nachweisbare Mengen von Monomethylanilinbromhydrat und Trimethylphenyliumbromid. Auch *Hofmann*[2]) hatte einen ähnlichen Fall beobachtet. Er erhielt nämlich beim Erhitzen von reinem, trocknem Trimethylphenyliumjodid auf 220—230° auch Dimethylxylidin, neben Monomethylxylidin, während doch nur letzteres sich hätte bilden können, wenn nicht das 2. Methyl einer tertiären Base (wahrscheinlich dem bei jenem Prozesse zugleich entstehenden Dimethyltoluidin) entzogen worden wäre. Die Erklärung bietet nach dem pag. 13, 14 und 20 Gesagten keine Schwierigkeiten.

Der Umstand, dass die tertiären Basen sofort rein und namentlich frei von höheren Homologen erhalten werden, lässt das Verfahren der Methylirung und Aethylirung, namentlich vermittelst der Bromhydrate, trotz des höheren Preises der Bromwasserstoffsäure, auch als technisch vortheilhafter erscheinen als das ältere Verfahren. Denn es ist zu bedenken, dass es unmöglich oder zum mindesten sehr schwierig ist, diese Basen durch fraktionirte Destillation[3]) von einander zu trennen, dass andere Trennungsmethoden im Grossen, wie das *Hofmann*'sche Oxalsäureäther- oder Acetylirungsverfahren und die *Fischer*'sche Nitrosirungsmethode, welch' letztere der Natur der Sache überhaupt nur in speciellen Fällen anwendbar ist, zu kostspielig oder überhaupt gar nicht durchführbar sind, und dass ferner für die meisten Anwendungen sehr reine Produkte erforderlich oder doch mindestens sehr vortheilhaft (z. B. hinsichtlich

[1]) Dissertation Tüb. 1881; pag. 22 ff.

[2]) Berl. Ber. **5**. 707.

[3]) Vergl. *Hofmann* Ann. Ch. **74**, 117; Berl. Ber. **3**, 109; **4**, 742.

der Ausbeute und reinen Nüance der Farbstoffe) zu verwenden sind. Das neue Verfahren dürfte um so mehr als lebensfähig zu betrachten sein, als es auf einfache und sehr billige Weise gelingt, die angewandten bromwasserstoffsauren Salze zu regeneriren.

Es sei hier noch beiläufig erwähnt, dass man in den letzten Jahren der Methylirung des Anilins [1]) mittelst Chlormethyls [2]) erneute Aufmerksamkeit geschenkt hat. Nach *Nölting* enthält das erzeugte Dimethylanilin allerdings noch 4 bis 5% Monomethylanilin, ist aber dafür frei von methylirten Toluidinen etc., welche sich nach *Bardy's* Verfahren stets bilden.

Da es mir bei meinen Versuchen hauptsächlich darum zu thun war die Prozesse auch quantitativ zu verfolgen, so richtete ich mein Hauptaugenmerk darauf mir die reinsten Ausgangsmaterialien zu verschaffen. Anilin-p- und o-Toluidin konnten genügend rein von *Kahlbaum* in Berlin bezogen werden, die Alkohole reinigte ich mir selbst. Für den Methylalkohol empfahl sich die Ueberführung in den Oxalsäureester und Verseifen mit Wasser [3]) als das einfachste. Zu dem Zwecke wurden 500 gr käufl. reinster Methylalkohol mit 800 gr wasserfreier Oxalsäure 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Reduktionsprodukt wurde noch heiss in eine Schaale gegossen und erstarrte darin zu einem aus langen, tafeligen Krystallen bestehenden Kuchen. Durch Absaugen und Abpressen liess sich die Mutterlauge aus der Masse leicht entfernen; die resultirenden 825 gr Oxalsäuremethyläther (= 90% der theoretischen

---

[1]) Dingl. pol. J. **230**, 354, vergl. auch *Monnet*, *Reverdin*: Monit. scient [3] **8**, 124.

[2]) Bekanntlich stellt man diesen Körper nach *Vincent's* Verfahren (Dingl. pol. J **230**, 270; Berl. Ber. **12**, 392) in Frankreich aus der Rübenmelasseschlempe der Zuckerfabrikation in grossen Mengen dar.

[3]) *Wöhler*, Ann. Ch. **81**, 376.

Ausbeute) wurden hierauf durch 6stündiges Kochen mit einem Ueberschuss von Wasser (756 gr = der 3fachen theoretisch erforderlichen Menge) verseift und der sehr verdünnte Alkohol abdestillirt. Durch wiederholte Rektifikation unter Anwendung eines *Le-Bel-Henninger*'schen Dephlegmators, erhielt man ein schon ziemlich wasserfreies Produkt, welches durch Stehen über geschmolzener Potasche und Kochen mit Aetzkalk vollends entwässert wurde. Die Ausbeute betrug 265 gr chemisch reinen Methylalkohol vom Siedepunkt 65—66°; derselbe roch nur schwach und rein alkoholisch. Ausserdem wurden noch 150 gr unreiner, schärfer riechender Methylalkohol aus der Mutterlauge des Esters und den verschiedenen Destillationsrückständen gewonnen.

Wesentlich einfacher gestaltete sich die Reinigung[1]) des Aethylalkohols. Es genügte ein einstündiges Kochen über Aetzkalk und Rektifikation mittelst des *Le-Bel-Henninger*'schen Dephlegmators, um absoluten, bei 78° siedenden Alkohol zu erhalten. Um der Reinheit desselben ganz sicher zu sein, wurden die ersten und letzten Antheile des Destillats gesondert aufgefangen. Aus 600 gr käufl. Alkohol (ca. 95—98%), resultirten schliesslich:

350 gr reiner bei 78° siedender Aethylalkohol
180 gr Vorlauf bis 78° und Nachlauf von 78—79°.

Die Bromhydrate und Jodhydrate der Basen.

Sie wurden durch einfaches Auflösen in den resp. Säuren und Krystallisirenlassen erhalten. Beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen entweichen stets kleine Mengen der Basen (besonders bei o- und p-Toluidinhydrat), selbst aus ziemlich sauren Lösungen, in Folge partieller Dissocia-

[1]) *Soubeiran* Ann. Ch. **30**, 356; *Erlenmeyer* Ann. Ch. **160**, 249.

tion der Salze durch heisses Wasser. Die Salze sind alle leicht in Wasser löslich und krystallisiren meist sehr schön: die Lösungen bleiben bei langsamem Erkalten leicht übersättigt. Durch viel Wasser werden die Salze in geringem Grade zersetzt[1]), die Anilinsalze am wenigsten, o- und p-Toluidinhydrat am meisten. Keines der Salze enthält Krystallwasser. Man kann sie ohne Schaden an der Luft trocknen, doch ist zu langes Liegen an der Luft zu vermeiden, da sich dann die Jodhydrate allmählich zersetzen, indem sie sich unter Jodabscheidung braun färben.

1. Anilinbromhydrat

bildet farblose, durchsichtige, sehr dünne und spröde, rechtwinklich-tafelförmige Prismen, welche oft 2—3 ctm lang sind. Das Salz ist luftbeständig. Sein Bromgehalt wurde gefunden zu 45,86% (theoretisch = 45,98%). Sowohl diese als auch alle übrigen Halogenbestimmungen sind volumetrische[2]).

2. Anilinjodhydrat

krystallisirt ebenfalls sehr schön in grossen durchsichtigen, sich bald violett bis braun färbenden, anscheinend rhombischen Prismen, welche ebenfalls luftbeständig sind.

Die Analyse ergab: **57,34% J**
(theoretisch: **57,47% J**)

Einigermassen concentrirte Lösungen dieses Salzes lösen, besonders in der Wärme, beträchtliche Mengen Anilin auf, welches in der Kälte in dem Masse wie HJ-Anilin auskrystallisirt, wieder abgeschieden wird. Ich habe diese

---

[1]) Ich beobachtete häufig, dass sich kleine Oeltröpfchen abschieden, welche erst beim Umrühren allmählich verschwanden.

[2]) Ag = 108; Br = 80; J = 127; Cl = 35,5; N = 14; O = 16. Vergl. *Volhard*, Ann. Ch. **190**, 1.

Erscheinung nur zufällig beobachtet und dieselbe nicht weiter verfolgt. —

Diese beiden Salze sind durch *Hofmann's* Untersuchungen bereits bekannt; die vier folgenden Salze sind von mir dargestellt und von *W. Staedel*[1]) beschrieben worden.

3. o-Toluidinbromhydrat

schiesst aus mässig concentrirten Lösungen in grossen, rhombischen Prismen, welche meist röthlich gefärbt sind, an. Die Krystalle sind fächerförmig mit einander verwachsen, oft auch sind sie gradezu in einander geschachtelt. Es gelang mir mehrmals, ein Prisma so aus dem anderen herauszuziehen, dass von dem letzteren 4 dünne Wände übrig blieben. Ebenso sind Durchkreuzungszwillinge nicht selten. Aus concentrirten Lösungen krystallisirt das Salz in dünnen Nadeln.

Krystallmessung von R. Bertram[2]).

o-Toluidinbromhydrat.

System: rhombisch.

A-V. $\breve{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}913446 : 1 : 0{,}307670$.

Zur Berechnung dienten die Fundamentalwinkel:

$M : r = 137^0\ 35'\ 24''$

$P : d = 161^0\ 23'\ 7''$.

Formen:

$M = \infty P \bar{\infty}$ (100); $P = OP$ (001).

$r = \infty P$ (110); $d = P \bar{\infty}$ (101).

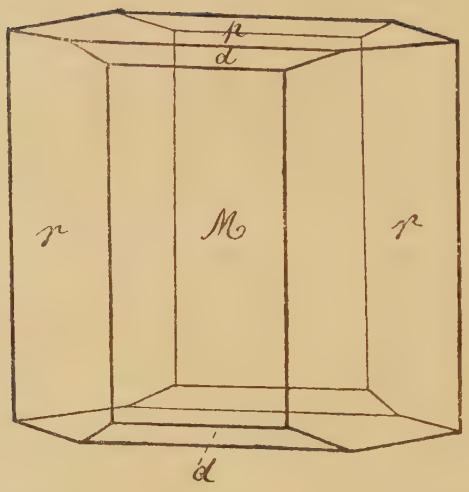
Säulenförmig nach r (den Flächen der Prismenzone), seltner tafelförmig nach M (dem vorderen Pinakoid).

Spaltbarkeit: vollkommen nach dem vorderen Pinakoid.

---

[1]) Berl. Ber. **16**, 28.

[2]) Dissert. Göttingen (Prof. *C. Klein*).



Kante	Berechnet	Gemessen
M : r	—	137° 35′ 24″
r : r (seitlich)	84° 49′ 12″	84° 49′ 30″
r : r (nach vorn)	95° 10′ 48″	95° 10′
P : d	—	161° 23′ 7″
M : d	108° 36′ 53″	—
r : d	103° 37′ 54″	—

Im parallelen, sowie im convergenten polarisirten Licht untersucht, entsprechen die Krystalle den Anforderungen des rhombischen Systems. —

Die grossen Krystalle schliessen oft Mutterlauge ein, und so kommt es, dass mir die Analyse der luftrocknen Krystalle nur **41,41** % **Br** ergab (entsprechend 97,31 % $C_6H_4(CH_3)NH_2HBr$ + 2,69 % H_2O). In dieser Form wurde das Salz zur Aethylirung und Methylirung benutzt. Die Analyse des fein zerriebenen und bei 90—100° getrockneten Salzes zeigte, dass das Salz rein war.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	42,55%	42,62%.

4. o-Toluidinjodhydrat

entspricht hinsichtlich der Krystallform dem o-Toluidinbromhydrat. Man erhält es meist in dünnen, nadelförmigen Prismen. Durch viel reines Wasser wird das Salz zum Theil zersetzt, das o-Toluidin scheidet sich in kleinen Tröpfchen ab, welche nur langsam sich wieder auflösen. Aehnlich, wenn auch nur in ganz geringem Masse, scheint schon durch die Luftfeuchtigkeit Zersetzung einzutreten. Ein wiederholt an der Luft getrocknetes Salz gab folgenden Jodgehalt:

	Gefunden:	Berechnet:
J	53,43%	54,04%

Dieses lufttrockne Salz, enthaltend:

98,87% $C_6H_4(CH_3)NH_2.HJ$ und 1,13% H_2O

wurde zu den Methylirungen und Aethylirungen verwendet. Nach dem Trocknen bei 50—60° wurde folgender Jodgehalt gefunden:

Salz im Luftbad bei 50—60° getr.	Gefunden J 53,90%	Berechnet 54,04%
Salz im H-Strom bei 50—60° getr.	Gefunden J 54,03%	Berechnet 54,04%

5. p-Toluidinbromhydrat

bildet ein weisses Krystallpulver (kleine Blättchen)

	Gefunden:	Berechnet:
Br	42,32%	42,55%

6. p-Toluidinjodhydrat

bildet ebenfalls ein weisses Krystallpulver, das an der Luft rasch gelb wird. Es ist schwierig an der Luft zu trocknen, da es, so lange es noch feucht ist, sich leicht zersetzt. Ich bestimmte deshalb einmal den Jodgehalt des noch feuchten

Salzes, und ein zweitesmal den Jodgehalt einer bei 50—60° im Wasserstoffstrome getrockneten Probe:
ersterer wurde gefunden zu **46,17**% letzterer zu **54.00**% J, während p-Toluidinjodhydrat theoretisch **54,04**% erfordert.

Das Salz hatte etwa 1/4 Jahr lang in verschlossener Flasche gestanden, ehe es zur Verwendung gelangte. Als ich nun zu methyliren und äthyliren versuchte, war ich sehr erstaunt, zu finden, dass sich die Reaktion nicht in der gewohnten glatten Weise vollzogen hatte, sondern die Methylirung und Aethylirung nur eine äusserst unvollständige war. Ich versuchte nun das p-Toluidinjodhydrat, welches im Laufe der Zeit eine rothbraune Farbe angenommen hatte, auf andere Weise zu trocknen. Es wurde zu diesem Zweck mehrmals mit Alkohol gedeckt und dann mit Aether ausgewaschen. Der Aether lief dunkelbraun gefärbt ab, während das p-Toluidinjodhydrat zuletzt fast farblos wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine rothbraune, krystallisirte Substanz (vermuthlich Jodtoluidin). Während nun das p-Toluidinjodhydrat, in dem Zustande wie es zur Methylirung verwendet worden war, einen Jodgehalt von nur 44,46% zeigte, wie eine erneute Analyse dargethan hatte, ergab die Analyse des mit Alkohol behandelten, lufttrocknen Salzes:

	Gefunden:	Berechnet:
J	**53,93**%	**54,04**%

Eine zweite, 48 Stunden lang im Exsiccator getrocknete Probe ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
J	**54,11**%	**54,04**%

Offenbar hatte bei dem langen Stehen des feuchten p-Toluidinjodhydrats eine tiefere Zersetzung des Salzes (unter Bildung jener rothbraunen Substanz) stattgefunden. — Das mit Alkohol und Aether behandelte und getrocknete jodwasserstoffsaure p-Toluidin zeigte sich nun auch ganz

luftbeständig, oder doch wenigstens lange nicht mehr so zersetzlich, wie in feuchtem Zustande.

Methylirung und Aethylirung der Bromhydrate und Jodhydrate des Anilins, o- und p-Toluidins.

Starkwandige Bombenröhren wurden mit ca. 30—40 gr der einzelnen Salze und der erforderlichen Menge Methylalkohol oder Aethylalkohol beschickt, zugeschmolzen und im *Babo*'schen[1]) Explosionsofen erhitzt. Für die Methylirung und Aethylirung der Bromhydrate erwies sich ein 8stündiges Erhitzen auf 145°, für die Jodhydrate ein 8stündiges Erhitzen auf 125° als am günstigsten und auch vollkommen ausreichend. Nach dem Erkalten wurden die Röhren geöffnet und das entstandene Produkt untersucht. Schon an dem äusseren Ansehen des Röhreninhalts kann man annähernd erkennen, ob die Reaktion in gewünschtem Sinne verlaufen ist. Bei der Darstellung secundärer aromatischer Amine ist nämlich das Reaktionsprodukt stets eine zusammenhängende, krystallisirte Masse, in der man häufig schon mit dem blossen Auge verschiedene Krystallformen, den Salzen der verschiedenen Basen angehörend, wahrnehmen kann. Bei der Darstellung der tertiären Basen dagegen ist der Inhalt der Röhren gewöhnlich eine trägflüssige, syrupdicke Flüssigkeit. In vielen Fällen, namentlich bei den Versuchen über secundäre Basen, wurde der Halogengehalt der krystallisirten Produkte bestimmt, um sogleich über den Verlauf der Reaktion entscheiden zu können. War der Röhreninhalt aber flüssig, so wurde derselbe in eine Porzellanschale ausgegossen und soweit eingedampft, dass er beim Erkalten im Exsiccator erstarrte. In allen Fällen wurde ein kleiner Theil der krystallinischen Masse durch Abpressen von der Mutterlauge befreit, im

[1]) Berl. Ber. **13**, 1219.

Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und annalysirt. Der gesammte übrige (ev. der ganze) Röhreninhalt wurde nun zur Abscheiduug der Basen mit Kalilauge (aus etwas mehr als der erforderlichen Menge festen Aetzkalis und der nöthigen Menge Wasser bereitet) versetzt, die als Oele abgeschiedenen Basen mit reinem Aether aufgenommen und die ätherische Lösung der Basen mit Hilfe eines Scheidetrichters von der wässrigen Lösung getrennt. Nachdem die ätherische Basenlösung durch festes Aetzkali entwässert war, wurde der Aether verdampft und der Rückstand der Destillation unterworfen. Gewöhnlich gingen bei der Destillation zuerst noch einige Tropfen Aether (oder vielmehr eines Gemisches aus Aether und Base) über, dann aber stieg das Thermometer rapid bis zum Siedepunkt der Base und destillirte die ganze Menge des Amins bis auf den letzten Tropfen über. Handelte es sich um die Gewinnung der tertiären Basen, so war die Operation damit beendigt; bei der Darstellung der secundären Basen jedoch erfolgte jetzt erst die eigentliche Trennung des Basengemisches. Von den verschiedenen Methoden, welche sich hier anwenden lassen, empfahl sich als am raschesten ausführbar und doch sehr genaue Resultate gebend, die Nitrosirungsmethode von *E. Fischer*[1]). Die sonst sehr brauchbare Acetylirungsmethode *Hofmann's* schien mir bei so kleinen Basenmengen, wie ich dieselben verarbeitete (10—20 gr) weniger sicher, zumal bei diesem Verfahren eine vorausgehende Abscheidung der primären Base nöthig ist, und eine befriedigende Trennung des tertiären Amins von dem acetylirten, secundären doch nur nach mehrmaliger fraktionirter Destillation erreicht werden kann. Das ursprünglich von *E. Fischer* angegebene Nitrosirungsverfahren wurde von *Nölting* und *Boasson*[2])

---

[1]) Ann. ch. **190** 151; Berl. Ber. **8**, 1641.

[2]) Monit. scient [3] **9**, 210.

ausgearbeitet. Am besten hält man dabei nach Denselben folgende Verhältnisse ein:

3 Gewthl. Basengemisch
4 „ Salzsäure, spez. Gew. ca. 1,19
1½ „ $NaNO_2$
10 „ Wasser.

(Das Natriumnitrit wird für sich in der zur Bildung einer kaltgesättigten Lösung erforderlichen Menge Wasser aufgelöst und neutral gemacht).

Man löst die Basen in der Salzsäure auf und verdünnt die Lösung mit Wasser. Zu dieser mit Eis gut gekühlten Lösung fügt man die ebenfalls abgekühlte Natriumnitritlösung langsam und unter stetem Umschütteln. Schon nach dem Zusatze der ersten Tropfen Natriumnitritlösung färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb, die Färbung wird immer intensiver rothgelb und zuletzt tief braunroth, während gleichzeitig die secundäre Base sich als schweres, öliges Nitrosamin abscheidet. Dieses wird sofort mit kaltem Aether ausgeschüttelt und die beiden Schichten rasch mit Hilfe des Scheidetrichters getrennt. Die ätherische Lösung hinterlässt dann beim Abdampfen das Nitrosamin als dunkelbraunes Oel, welches ohne Weiteres durch andauerndes Kochen mit Zinn und Salzsäure reducirt wird. Eine kräftige Reduktion ist deshalb nöthig, weil sonst leicht hydrirte Azoverbindungen entstehen können. Das farblose Reduktionsprodukt wird hierauf mit überschüssiger Natronlauge versetzt und die secundäre Basis mit Wasserdämpfen übergetrieben. Man hat dann nur noch die secundäre Basis mit Aether aufzunehmen, die ätherische Lösung zu trocknen, zu verdampfen und die zurückbleibende Basis zu rektifiziren, um sie völlig rein zu erhalten.

Die primären und tertiären Basen erleiden bei der Nitrosirung ebenfalls Veränderung; aus ersteren entstehen salzsaure Diazoverbindungen, aus letzteren die Chlorhydrate

von Nitrosobasen. Dimethyl- resp. Diäthyl-p-Toluidin geben keine Nitrobasen, sondern bleiben unverändert. Folgende Gleichungen veranschaulichen die stattfindenden Prozesse:

I. $C_6H_5—N\lessgtr^{H_2}_{HCl} + ONOH = 2H_2O + \underbrace{C_6H_5—N=N—Cl}_{\text{Diazobenzolchlorid.}}$

II. $C_6H_5—N\lessgtr^{CH_3}_{HCl} + ONOH = HCl + HnO + \underbrace{C_6H_5—N<^{CH_3}_{NO}}_{\text{Phenylmethyl-nitrosamin.}}$

III. $C_6H_5—N\lessgtr^{(CH_3)_2}_{HCl} + ONOH = H_2O + \underbrace{C_6H_4<^{NO}_{N\lessgtr^{(CH_3)_2}_{HCl}}}_{\text{p-Nitrosodimethylanilin-chlorhydrat.}}$

Das nach Gleichung I entstehende Diazobenzolchlorid ist in wässriger Lösung leicht zersetzlich, z. B.

$$C_6H_5—N = N—Cl + H_2O = HCl + N_2 + C_6H_5OH$$

Trägt man daher nicht für gute Abkühlung Sorge, oder lässt man die die Diazoverbindung enthaltende Flüssigkeit zu lange stehen, so geht das entstandene Phenol beim Ausschütteln mit Aether ebenfalls in denselben über und verunreinigt die Base.

1. Monomethylanilin.

Die hierher gehörigen Versuche sind bereits in Tabelle I pag. 41 angeführt. In der krystallisirten Masse der Röhre II konnte man mit Hilfe der Lupe leicht Säulchen und Blättchen unterscheiden. Die Jodbestimmung ergab:

a) **54,78**% J. b) **54,70**% J.

Berechnung für:

Monomethylanilin-Jodhydrat: **54,04**% J.

Anilinjodhydrat: **57,47**% J.

Für den krystallisirten Inhalt der Röhre III wurde der Jodgehalt zu **52,52**% bestimmt.

Die Theorie erfordert:

für Monomethylanilinjodhydrat: **54,04**% J.

für Dimethylanilinjodhydrat: **51,00**% J.

Das krystallisirte Reaktionsprodukt aus Röhre XIII bestand aus Säulchen und 6seitigen Plättchen, deren durchschnittlicher Jodgehalt **55,37**% betrug. — Bei Versuch XVII war der Inhalt der Röhre nicht fest geworden, sondern nur dickflüssig. Die Ausbeute an Rohbasen betrug in allen 4 Fällen 95 resp. 96%, während die Ausbeute an secundärer Basis mehr schwankte.

Bei der Nitrosirung des Basengemisches wurden bedeutende Mengen salzsaures p-Nitrosodimethylanilin erhalten, welches aus der eiskalten Lösung in ziegelrothgelben Kryställchen ausfiel. Aus der Mutterlauge (welche, wie wir wissen, auch salzsaures Diabenzol enthält) krystallisirte nach wenigen Tagen ein violetter Farbstoff aus. Offenbar bildete sich derselbe aus dem Phenol, welches aus dem Diazobenzolchlorid entstand, und dem salzsauren Nitrosodimethylanilin; er gehört zu jener Farbstoffklasse, welche *R. Meldola*[1]) kennen gelehrt hat.

Das Monomethylanilin, welches bei den verschiedenen Versuchen erhalten, siedete constant bei **192°**, bei 754 mm b (resp. 192—193°). Es ist eine ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit, dem Anilin ähnlich, aber angenehm riechend, welche beim Stehen allmählich sich rothbraun färbt. Ihr Zinndoppelsalz bildet lange, farblose, seidenglänzende, dünne Nadeln, welche im Exsiccator weiss und undurchsichtig werden. Das Monomethylacetanilid, erhalten durch Acetyliren der freien Base mit Acetanhydrid, krystallisirt aus heissem Wasser in prachtvollen, langen, säulenartigen Nadeln oder in kürzeren Prismen; aus einer warmen, nur mässig gesättigten Lösung krystallisiren wohl ausgebildete,

---

[1]) Berl. Ber. **12**, 2065; **14**, 535. Ch. Soc. J. 1881, I; 37.

rhombische Tafeln. Der Schmelzpunkt wurde in Uebereinstimmung mit den Angaben *Hepp's*[1]) bei 101° gefunden; *Hofmann*[2]) gibt 99,5° an. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass die Substanz völlig rein ist.

0,4698 gr Acetverb. gaben 37,20 cc N bei 742,2 mm b und + 8° C.

= 0,04416012 gr N

= **9,40**% N

Berechnet für $C_9H_{11}NO$:

C_9	= 9 ×	11,97	= 107,73	= **9,422**% N
H_{11}	= 11 ×	1,00	= 11,00	
N	= 1 ×	14,01	= 11,01	
O	= 1 ×	15,96	= 15,96	
			148,70	

Ich möchte hier bemerken, dass den Berechnungen aller hier folgenden Analysen (ausgenommen die zur Orientirung dienenden Halogenbestimmungen des Inhaltes der Röhren) die genauen Atomgewichtszahlen (H = 1; C = 11,97; N = 14,01; O = 15,96; Pt_1 = 194,4; Cl = 35,37) zu Grunde gelegt sind.

2. Dimethylanilin.

(Vergl. Röhre I, Tabelle II, pag. 42)

Die Röhre wurde mit 44,85 gr Anilinjodhydrat und 13,65 gr CH_3OH (incl. 5% Ueberschuss) beschickt. Da sich speciell in diesem Falle der angewandte Methylalkohol sehr wasserhaltig erwies, so wurde die Röhre nochmals geöffnet und ca. 8 gr reinen absoluten CH_3OH zugelassen, wieder zugeschmolzen und nochmals erhitzt. Nach der Reaktion war der Inhalt dickflüssig; die Jodbestimmung ergab **51,22**% J; berechnet für Dimethylanilinjodhydrat: **51,00**% J.

---

[1]) Berl. Ber. **10**, 329.

[2]) Berl. Ber. **10**, 599.

Die Ausbeute betrug 95% der Theorie. Das erhaltene Dimethylanilin siedet bei 190—192° (uncorr.), während nach *Hofmann*[1]) reines Dimethylanilin bei 192° siedet. Sein Platindoppelsalz krystallisirt in grossen, viereckigen, rothgelben Tafeln, welche krystallwasserfrei sind.

Pt = gef. **29,80**%; ber. **29,90**% für $[C_6H_5N(CH_3)_2ClH]_2PrCl_4$ = 650,16.

Als ich dieses Salz zuerst darstellte, nahm ich zu concentrirte Lösung und erhielt nur kleine, unansehnliche Krystalle; ich löste es deshalb in der zuvor etwas verdünnten Flüssigkeit nochmals durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf, erhielt aber nun keine gelbrothen Tafeln, sondern tiefrubinrothe Säulen, deren Pt-Gehalt für

$[C_6H_5N(H_3C)_2HCl]_2PtCl_4 + 2$ aq = 686,08 stimmte.

Berechnet: I **28,335**%; gefunden: **28,241**%

II — **28,306**%

Das Salz verliert über H_2SO_4 nur sehr langsam an Gewicht und selbst durch Trocknen bei 100° auch nur langsam. Nach 24stündigem Stehen über H_2SO_4 betrug die Gewichtsabnahme für 0,1399 gr Substanz nur 0,9 mgr; nach 21stündigem Stehen resp. 24stündigem Trocknen bei 100° im Luftbad betrug die Gewichtsabnahme 0,0076 resp. 0,0078 gr; für letzteren Wassergehalt ergibt sich:

Gefunden ($2H_2O$) = **5,575**%; berechnet = **5,236**%.

Es scheint also auch eine geringe Zersetzung stattgefunden zu haben. Dieselbe Probe blieb nun noch einige Tage im Exsiccator über H_2SO_4 stehen (weil der Pt-Gehalt nochmals bestimmt werden sollte), wobei ihr Gewicht um weitere 0,0003 gr abnahm. Berücksichtigt man dies, so findet sich der Wassergehalt zu **5,78**%. Die Pt-Bestimmung der bis zu constantem Gewicht getrockneten Substanz führte zu dem 2. der oben angegebenen Werthe.

---

[1]) Berl. Ber. 5, 705.

3. Monoäthylanilin.

Es wurde sowohl aus Anilinbromhydrat als auch Aniinjodhydrat dargestellt (vergl. Versuche R. No. VI, VII, XI, XII; Tab. I, pag. 41). In allen Fällen war der Inhalt nach dem Erhitzen und Erkalten der Röhren krystallisirt. Die Halogenbestimmungen führten zu folgenden Resultaten:

Gefunden Berechnet

R VI: **Br**: **39,78**% **39,60**% für Monoäthylanilinbromhydrat (ohne Wasser)

R VII: **Br**: **39,93**% **45,98**% für Anilinbromhydrat. (mit Wasser)

R XI: **J**: **53,07**% **51,00**% für Monoäthylanilinjodhydrat (ohne Wasser)

R XII: **J**: **55,80**% **57,47**% für Anilinjodhydrat (mit Wasser)

Die Ausbeuten an Basengemisch betrugen 96—98% (in einem Falle nur 91%). Die gewonnene reine Base destillirte bei 201—203° resp. 202—204°, während der Siedepunkt der reinen Verbindung näch *Hofmann*[1]) bei 204° liegt. Sie riecht ähnlich wie Monomethylanilin und färbt sich auch wie dieses am Licht und an der Luft braunroth. Die Acetverbindung bildete sich leicht aus Acetanhydrid und der freien Base. Da das Reaktionsprodukt selbst bei —12° nicht erstarrte, so wurde es der Destillation unterworfen. Bis 160° stieg das Thermometer langsam, während überschüssiges Acetanhydrid abdestillirte; von da an stieg das Thermometer rasch auf 248° und nun ging die ganze Menge der Acetverbindung zwischen 248° und 250° über. Auch jetzt war die Masse nicht zum Erstarren zu bringen. Als ich aber ein Tröpfchen auf einem Uhrglase mit einem Krystall von Monomethylacetanilid berührte, erstarrte es sofort. Von diesem erstarrten Monoäthylacetanilid wurde nun ein wenig in das Destillat 248—250° hereingeworfen.

---

[1]) Ann. Ch. **74**, 128.

worauf die Masse unter bedeutender Erwärmung zu krystallisiren anfing, und nach dem Erkalten zu einer festen harten Masse erstarrte, welche aus Wasser umkrystallisirt wurde. Aus heiss gesättigter Lösung scheidet sich die Verbindung wieder in Oeltropfen ab; dagegen krystallisirt das Monoäthylacetanilid wundervoll beim allmählichen (freiwilligen) Verdunsten einer ca. 30—40° warmen gesättigten Lösung. Man erhält dann wasserhelle, stark glasglänzende, rhombische Prismen oder Tafeln, welche genau bei **54,5—55°** (uncorr.) schmelzen. Dem Destillationsversuche nach liegt der Siedepunkt bei 248° und 250° (uncorr.)

Krystallmessung von E. Wickel[1]).

Aethylacetanilid.

System: rhombisch.

A-V. $\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}8400915 : 1 : 1{,}0064201$.

Zur Berechnung des A-V. dienten die Fundamentalmessungen:

$r : r$ (vorn) $= 99^0\ 56'$

$x : P = 134^0\ 49'$

Formen:

$$\underset{P}{oP}\ (001);\quad \underset{r}{\infty P}\ (110)$$

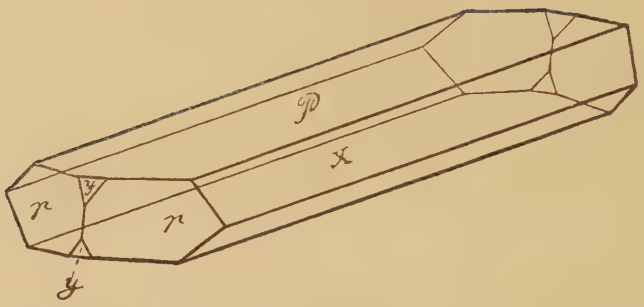
$$\underset{x}{P\breve{\infty}}\ (011);\quad \underset{y}{2P\bar{\infty}}\ (201)$$

Krystalle lang säulenförmig nach x, oder tafelförmig nach der Basis.

Spaltbarkeit: unvollkommen, ∥ dem vorderen Pinakoid. (Vergl. d. Tabelle auf fg. S.)

---

[1]) Unveröffentlichte Beobachtung. Gütige Mittheilung des Herrn Prof. Dr. *Klein* (Göttingen).



Kante	Berechnet	Gemessen
r : r (vorn)	—	99° 56′
r : r (seitlich)	80° 4′	—
x : P	—	134° 49′
x : x	90° 22′	90° 18′
y : P	112° 39′ 15″	112° 34′
y : y	134° 41′ 31″	134° 45′
r : x	117° 8′ 54″	117° 7′

Im || polarisirten Licht untersucht, entsprechen die Lagen der Hauptschwingungsrichtungen den Anforderungen des rhombischen Systems. Die Ebene der opt. Axen ist das seitliche Pinakoid. Die erste Mittellinie coincidirt mit der Axe ć.

Für den scheinbaren Axenwinkel ergaben sich um die erste Mittellinie die Werthe:

2 Ea:	Thalliumlicht:	103° 8′	2 Ha:	63° 35′
	Natriumlicht:	103° 27′		63° 53′
	Lithiumlicht:	104° 10′		64° 33′

Eine Stickstoffbestimmung bewies die völlige Reinheit der Substanz:

0,3709 gr Monoäthylacetanilid gaben 26,5 cc N bei 754 mm b und + 8,2° C.

= 0,03175495 gr N

= **8,56 N.**

Berechnung für $C_6H_5N<\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}$ = 162,67

= **8,605%** **N.**

Bemerkenswerth ist die ungemeine Leichtigkeit, mit welcher diese Verbindung übersättigte Lösungen bildet, sodass man fast immer nur durch die Wirkung eines Nucleus Krystallisation bewirken kann.

4. Diäthylanilin.

Die Base wurde sowohl aus dem Bromhydrat als auch aus dem Jodhydrate des Anilins dargestellt. Die Beschickung zweier Röhren (vergl. R. V u. IV, Tab. II, pag. 42) war folgende:

R. IV: 1 Mol. (29,25 gr) Anilinjodhydrat
2 Mol. (12,79 gr incl. 5% Ueberschuss) Aethylalkohol.

R. V: 1 Mol. (31,2 gr) Anilinbromhydrat
2 Mol. (17,32 gr incl. 5% Ueberschuss) Aethylalkohol.

Der Inhalt der Röhre IV erstarrte beim Ausgiessen von selbst, derjenige von Röhre V erst nach dem Eindampfen. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

R. IV.

Jod:	Gefunden	Berechnet	
J	**45,855%**	**45,85%**	für Diäthylanilinjodhydrat.

R. V.

Brom:	Gefunden	Berechnet	
Br	**35,05%**	**34,80%**	für Diäthylanilinbromhydrat.

Die Ausbeute aus dem Jodhydrate erreichte 99%, die aus dem Bromhydrate 97 — 98% der theoretischen Menge.

Die Base aus dem Jodhydrate zeigte gar keine Erwärmung mit Acetanhydrid und siedete bei 211 — 211,5° (uncorr.) bei 745,4 mm b; während das Diäthylanilin aus dem Bromhydrate beim Versetzen mit einigen Tropfen Acet-

anhydrid durch eine minimale Erwärmung einen kleinen Gehalt an secundärer Base verrieth; sie destillirte zwischen 210—213° (uncorr.) über (b = 752.2 mm). Siedepunkt nach *Hofmann* [1]) = 213.5°. Das Diäthylanilin ist eine ölige, schwachgelbliche Flüssigkeit von kräftig aromatischem Geruch, welcher entfernt an den des Anisöles erinnert. Das Platindoppelsalz bildet gelbrothe, kleine, körnige Krystalle, welche krystallwasserfrei und ziemlich leicht in Wasser löslich sind. Ein vorheriges Abscheiden in Form eines Oeles (*Hofmann* a. a. O.) konnte ich nicht bemerken. Es ist möglich, dass diese ölförmige Abscheidung an der Platinchloridlösung liegt; ich habe zur Darstellung der Platinsalze eine salzsaure Lösung von chemisch reinem Platinchlorid benutzt, welches ich mir selbst vorher nach dem *Schneider*'schen [2]) Verfahren sorgfältig bereitete.

Analysen.

a) Diäthylanilin aus Anilinbromhydrat
Pt: gefunden zu **27,542**%.

b) Diäthylanilin aus Anilinjodhydrat
Pt: gefunden zu **27,554**%.

Die Berechnung für $[C_6H_5N<\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}.HCl]_2PtCl_4 = 706{,}04$
ergibt **27,534**% Pt.

5. Monomethyl- und Monoäthyl-o-Toluidin.

Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Bezüglich der Ausbeuten sei auf Tabelle I, pag. 41 verwiesen. Den Siedepunkt des Monomethyl-o-Toluidins fand ich = 207° (uncorr.) bei 755 mm b; den Siedepunkt seiner Acetverbindung bei 250 — 251° (uncorr.);

[1]) Ann. Ch. **74**, 135.

[2]) Ann. Ch. Suppl. **5**, 261; vergl. auch *Seubert's* Habilitationsschrift (Tübingen 1881) pag. 8—10.

Nölting[1]) gibt für ersteren 207—208° an. — Das Monoäthyl-o-Toluidin siedet bei 213—214°, seine Acetverbindung bei 254—255° (uncorr.) — Beide Basen sind farblose Flüssigkeiten, färben sich aber rasch braunviolett.

6. Dimethyl-o-Toluidin.

Beschickung der Röhren:

R. VIII. 1 Mol. (25,0 gr) o-Toluidinjodhydrat.
2 Mol. (7,83 gr) Methylalkohol (incl. 5% Uebersch.)

R. XIX. 1 Mol. (37,5 gr) o-Toluidinbromhydrat.
2 Mol. (14,05 gr) Methylalkohol (incl. 15% Uebersch.)

Beim Oeffnen der Röhre XIX entwich ein angenehm riechendes, brennbares Gas, welches wohl nichts anderes als Methyläther gewesen ist. Die Entstehung desselben lässt sich leicht erklären, wenn man sich erinnert, dass das Dimethyl-o-Toluidinjodhydrat (und ebenso die Haloidsalze der übrigen tertiären aromatischen Amine) eine äusserst zerfliessliche Substanz ist, also ähnlich wie z. B. Zinkchlorid, auch wasserentziehend wirken kann. Spätere Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Auffassung. So bemerkte ich bei der Darstellung von Diäthylanilin (aus Anilinbromhydrat) in einem Autoclaven stets die Bildung grösserer Mengen (10 u. mehr ccm) von Aethyläther, und zwar um so mehr, je länger das Erhitzen andauerte. Seltener beobachtete ich die Aetherbildung bei den Versuchen in Bombenröhren, in der Regel nur dann, wenn die Röhre ausnahmsweise länger als gewöhnlich erhitzt worden war. Bei der Darstellung der tertiären Basen im Grossen ist aus diesem Grunde ein ziemlich bedeutender Ueberschuss an Alkohol anzuwenden; andernfalls enthalten die gewonnenen Basen stets beträchtliche Mengen secundärer Amine.

---

[1]) Berl. Ber. **11**, 2279; Monit. scient. [3] **9**, 212.

Analysen.

Jodbestimmung des Röhreninhalts:

R. VIII. Gefunden Berechnet f. Dimethyl-o-Toluidinjodhydrat

J **48,16**% **48,29**%

R. XIX. wurde nicht analysirt.

In beiden Fällen zeigte sich der Einfluss des unnöthig grossen Ueberschusses von Alkohol in einer Verminderung der Ausbeute an tertiärer Base (vergl. Tab. II, pag. 42). Das Dimethyl-o-Toluidin ist eine völlig farblose, kräftig aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 183° (uncorr.) siedet. *A. L. Thomsen* [1]) fand denselben Siedepunkt. Bei der Destillation ging die ganze Menge der Basen zwischen 182—184° über, und das Thermometer blieb bei 183° fast von Anfang bis zu Ende der Destillation constant. Das Platindoppelsalz des Dimethyl-o-Toluidins ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in flachen, rothgelben Nadeln.

Pt-Bestimmung. Es wurden für die

a) Base aus o-Toluidinbromhydrat

28,650% Pt,

b) Base aus Jodhydrat

28,640% Pt gefunden,

während die Theorie

28,668% Pt verlangt.

7. Diäthyl-o-Toluidin.

Beschickung der Röhren:

R. XI. 1 Mol. (25,5 gr) o-Toluidinjodhydrat.
2 Mol. (11,48 gr) Aethylalkohol (incl. 15% Uebersch.)

R. XX. 1 Mol. (38,9 gr) o-Toluidinbromhydrat.
2 Mol. (20,94 gr) Aethylalkohol (incl. 15% Uebersch.)

---

[1]) Berl. Ber. **10**, 1586.

Auch hier zeigte sich der schädliche Einfluss eines alszugrossen Alkoholüberschusses in der verminderten Ausbeute an tertiärer Base; dieselbe betrug in ersterem Falle **90,3**%, im letzteren **90,5**% der Theorie. Das Diäthyl-o-Toluidin ist seither noch nicht dargestellt worden. Es ist eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von ganz angenehmem Geruch, an Anisöl erinnernd; es siedet bei b = 755 mm bei 208—209° (uncorr.) und bleibt selbst nach langem Stehen farblos. — Das Platindoppelsalz krystallisirt aus verdünnten Lösungen in grossen rothgelben rhombischen Tafeln.

8. Dimethyl-p-Toluidin.

Beschickung der Röhren:

R. XXI. 1 Mol. (27,3 gr) p-Toluidinbromhydrat.
2 Mol. (10,22 gr) CH_3OH (incl. 10%(?) Uebersch.)
R. XXXVI. 1 Mol. (23,9 gr) p-Toluidinbromhydrat.
2 Mol. (8,95 gr) CH_3OH (incl. 10% Uebersch.)
R. XXXVII. 1 Mol. (22,1 gr) p-Toluidinbromhydrat.
2 Mol. (8,28 gr) CH_3OH (incl. 10% Uebersch.)
R. XXXVIII. 1 Mol. (26,15 gr) p-Toluidinjodhydrat.
2 Mol. (7,83 gr) CH_3OH (incl. 10% Uebersch.)
R. XL. 1 Mol. (19,18 gr) p-Toluidinjodhydrat.
2 Mol. (5,5 gr) CH_3OH (incl. 5% Uebersch.)

Die Ausbeuten waren folgende:

R. XXI	63,8%	der theoretischen Ausbeuten s. d. Tab. II, pag. 42.
R. XXXVI u. XXXVII	95,4%	
R. XXXVIII	61,7%	
R. XI	91,65%	

Bezüglich der Versuche 21 und 38 ist das Nöthige bereits gesagt worden (pag. 42 u. 43).

Das p-Toluidin methylirt sich ungeheuer leicht, namentlich mit Hilfe des Jodids, sodass man im letzteren Falle einen nur sehr kleinen Ueberschuss an CH_3OH (ca. 1%)

nehmen darf, weil sonst aller überschüssige Methylalkohol zur Bildung von Ammoniumbase verbraucht wird. Dies geht auch aus dem letzten Versuch hervor. Ein Ueberschuss von 5% entspricht 1/10 Mol. CH_3OH, dieses vermag 1/10 Mol. tertiärer Base in Ammoniumbase umzuwandeln, d. h. statt 100% tertiärer Base würden nur 90% erhalten werden, während 10% derselben als Ammoniumbase verloren sind; der letzte Versuch (40) hatte in der That nur 91,65% der theoretischen Ausbeute ergeben.

Beim Zersetzen des Reaktionsproduktes aus den Röhren 38 und 40 durch Kalilauge schied sich das Trimethyl-p-Tolyliumjodid in Blättchen aus und wurde auf einem Filter angesammelt. Seine Menge aus beiden Röhren zusammen betrug etwa 16 gr. Nach der Umkrystallisation aus Wasser stellte die Verbindung ein Haufwerk aus dünnen, elastischen, farblosen, fettglänzenden Blättern dar. Das Trimethyl-p-Tolyliumjodid ist durch seine grosse Schwerlöslichkeit in selbst ganz verdünnter Kali- (oder Natron-) Lauge charakterisirt; auch in Wasser ist es nur mässig löslich. Deshalb war auch seine Gewinnung als Nebenprodukt hier sehr einfach, während in den übrigen Fällen sich die Gewinnung der betr. Ammoniumverbindung, einestheils wegen der geringen vorhandenen Mengen, andrerseits wegen des umständlichen Isolirungsverfahrens nicht zu lohnen versprach.

Die gesammte gewonnene tertäre Base destillirte zwischen 206° und 208°, bei 208° blieb das Thermometer in allen Fällen lange constant, sodass dieser Grad als Siedepunkt der reinen Base zu betrachten ist. *Thomsen*[1]) fand denselben Siedepunkt für das aus Trimethyl-p-Tolylammoniumjodid gewonnene Dimethyl-p-Toluidin. Es ist eine hellgelbliche, nach Häringen riechende, ölige Flüssigkeit von brennend bitterem Geschmack. Das Platindoppelsalz

[1]) Berl. Ber. **10**, 1586.

ist in Wasser sehr schwer löslich; es fällt beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem Dimethyl-p-Toluidin mit Platinchlorid alsbald als eigelber, aus kleinen spitzen Blättchen bestehender Niederschlag aus. Die Analyse desselben führte zu folgenden Daten:

a) aus Bromhydrat gewonnene Base:

28,663% Pt (gefunden).

b) aus Jodhydrat gewonnene Base:

28,729% Pt (gefunden).

Die Berechnung für $[C_6H_4{<}^{CH_3}_{N(CH_3)_2}.HCl]_2PtCl_4$ verlangt:

28,668% Pt.

9. Diäthyl-p-Toluidin.

Beschickung der Röhren:

R. XXII. 1 Mol. (27,5 gr) p-Toluidinbromhydrat.
2 Mol. (14,81 gr) C_2H_5OH (incl. 10% Uebersch.)

R. XXXIX. 1 Mol. (24,8 gr) p-Toluidinjodhydrat.
2 Mol. (10,68 gr) $C_2H_5(OH)$ (incl. 10% Uebersch.)

Die erhaltene Base destillirte zwischen 226—228°; zwischen 227—228° gingen etwa $^2/_3$ der Gesammtmenge über. *Morley* und *Abel*[1]) fanden den Siedepunkt bei 229°. Das Diäthyl-p-Toluidin ist flüssig. Sein Platindoppelsalz habe ich bis jetzt nicht krystallisirt erhalten, und leider konnte ich auch nicht mehr durch eine Stickstoffbestimmung die Reinheit der Base prüfen; frei von secundärer und primärer Base ist sie jedenfalls, wie die Acetanhydridreaktion dargethan hat.

---

[1]) Ann. Ch. 93, 313.

Schlussbemerkungen.

Die Resultate der theoretischen Betrachtungen und der zahlreichen Versuche lassen sich kurz dahin zusammenfassen:

I. Die Darstellung der alkylsubstituirten aromatischen Amine durch Erhitzen der Haloidsalze der primären Amine mit den Alkoholen auf Temperaturen zwischen 120—230° beruht:

a) auf der Fähigkeit jener Haloidsalze bei höheren Temperaturen partiell zu dissociren[1]):

$$R_1NH_2.HX = R'_1NH_2\overset{||}{\underset{||}{}}HX;$$

b) auf der Aetherifikation der bei der Dissociation in Freiheit gesetzten Haloidsäuren durch die Alkohole:

$$R'_1NH_2\overset{||}{\underset{||}{}}HX + R'_2OH = R'_1NH_2 + R'_2X + H_2O;$$

c) auf der Einwirkung der so entstandenen Haloidäther auf die primären Amine:

$$R'_1NH_2 + R'_2X + H_2O = R'_1R'_2NH\overset{||}{\underset{||}{}}HX + H_2O.$$

II. Der von *A. W. Hofmann* als „Atomwanderung" bezeichnete Vorgang wird durch eine Reihe von Reaktionen bewirkt, und zwar:

1. Wenn die Haloidsalze der secundären oder tertiären Amine Temperaturen oberhalb ca. 230 — 350° ausgesetzt werden, so erfolgt:

a) Dissociation des Salzes in freie Base und Haloidsäure:

$$R'_1R'_2NH.HX = R'_1R'_2NH\overset{||}{\underset{||}{}}HX;$$

---

[1]) Es bezeichnet im Folgenden: R'_1 = einwerthiges, aromatisches Radikal; X = Halogenatom; R'_2 = einwerthiges, aliphatisches Radikal; $\overset{||}{\underset{||}{}}$ = Dissociationszeichen.

b) Entalkylirung des Amins durch die Haloidsäure:

$$R'_1R'_2NH\overset{||}{=}HX = R'_1HNH + R'_2X;$$

c) Substitution der Wasserstoffatome des aromatischen Radikals durch das Alkyl unter Regeneration der Haloidsäure:

$$R'_1HNH + R'_2X = [R''_1(R'_2)]'NH_2 + HX.$$

2. Wenn die Haloidsalze der primären Amine mit Alkoholen sofort auf Temperaturen über ca. 230—350° erhitzt werden, so kann entweder

a) zunächst Bildung der alkylirten Amine (nach I, a, b u. c) und dann Atomwandnrung (nach II, 1. a, b, c) stattfinden, oder

b) nach der Dissociation des Haloidsalzes und der Aetherifikation der Haloidsäuren direkt Substitution der Wasserstoffatome des aromatischen Radikals erfolgen:

$$R'_1NH_2\overset{||}{=}HX + R'_2OH = R'_1NH_2 + R'_2X + H_2O$$

$$R'_1NH_2 + R'_2X + H_2O = [R''_1(R'_2)]'NH_2\overset{||}{=}HX + H_2O$$

III. Die Methylirung primärer aromat. Amine vollzieht sich leicht und vollständig beim Erhitzen der Bromhydrate dieser Basen mit Methylalkohol auf 145° oder der Jodhydrate auf 125°.

IV. Die Aethylirung lässt sich genau so ausführen wie die Methylirung; indessen vollzieht sich die Reaktion aus theoretisch erklärbaren Gründen etwas schwieriger. Sowohl bei der Methylirung als auch bei der Aethylirung ist ein kleiner Ueberschuss (5—10%) über die berechnete Menge Alkohol anzuwenden.

V. Die gewonnenen tertiären Basen sind rein; sie destilliren innerhalb 2—3° über und sind frei von secundären und primären Aminen und namentlich frei von höher siedenden Homologen, was für die technische Gewinnung

wenigstens einiger dieser Basen (z. B. Aethylanilin) von Wichtigkeit zu werden verspricht[1]).

VI. Hinsichtlich der Darstellung secundärer Basen ist zu bemerken, dass sich durch passende Zusätze von Wasser reichhaltige Gemische erzielen lassen, welche durchschnittlich 40—50% der theoretischen Ausbeute an reiner, secundärer Base liefern.

---

[1]) Berl. Ber. **16**, 816; D. R. P. 21241 v. 3. II. 82.